N° d'enregistrement
au C.N.R.S. : 8380

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RABETTE

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ACIDES SILICOMOLYBDIQUES CRISTALLISES ET DE LEURS PRODUITS DE DECOMPOSITION THERMIQUE; REACTIVITE DES OXYDES DE MOLYBDENE OBTENUS DANS L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Soutenue le 13 Mars 1973 **devant la commission d'examen:**

MM. Amiel — Président
Souchay — Examinateurs
Imelik — Examinateurs
Mme Delafosse — Examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

POUR L'OBTENTION

DU GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paul RABETTE

Sujet de la thèse: CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ACIDES SILICOMOLYBDIQUES CRISTALLISES ET DE LEURS PRODUITS DE DECOMPOSITION THERMIQUE ; REACTIVITE DES OXYDES DE MOLYBDENE OBTENUS DANS L'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Soutenue le 13 Mars 1973 **devant la commission d'examen:**

MM.	Amiel	Président
	Souchay	Examinateurs
	Imelik	
Mme	Delafosse	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Solides de l'Université PARIS VI.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J. AMIEL pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour la sollicitude qu'il n'a cessé de me témoigner.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur P. SOUCHAY et Monsieur B. IMELIK, Directeur de Recherche au CNRS, d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et de me faire l'honneur d'être membres du jury.

Je remercie vivement Madame DELAFOSSE, Maître de Recherche au CNRS de bien vouloir faire partie de ce jury.

Que tous les camarades du laboratoire ou de l'extérieur soient remerciés pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée: en particulier Monsieur R. MASSART, Maître-assistant, qui m'a fait profiter de son expérience pour la préparation et le dosage des acides, Monsieur H. PEZERAT, Chargé de Recherche au CNRS, pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer, Madame M. BONNET, technicienne, dont l'aide matérielle m'a été précieuse pour la spectroscopie infra-rouge et pour les mesures de surface spécifique, Madame M. BRETON, secrétaire du laboratoire, dont le travail dactylographique représente beaucoup d'habileté et de patience.

Je tiens enfin à remercier Madame D. OLIVIER, Maître-assistant, de l'aide qu'elle m'a apportée, aide que son amitié et sa compétence ont rendue constante et efficace.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552718_0006

- INTRODUCTION -

L'acide silicomolybdique $(SiMo_{12}O_{40})H_4$ est connu depuis très longtemps et ses applications sont nombreuses, tant en chimie analytique (dosage du silicium et du molybdène) qu'en catalyse, où son emploi fait l'objet de nombreux brevets.

Nous rappellerons tout d'abord quelques données essentielles sur l'acide silicomolybdique, ses isomères et ses dérivés de réduction qui nous conduiront à exposer les raisons et le but de notre travail.

Rappels sur l'acide silicomolybdique $(SiMo_{12}O_{40})H_4$

1 - Généralités.

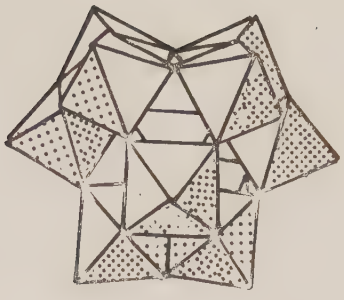
L'acide silicomolybdique, dont l'existence a été définitivement établie par Copaux (1) au début du siècle, fait partie d'une importante famille de la chimie minérale décrite d'abord par Malaprade (2) puis beaucoup plus complètement par Souchay (3)(4). Les acides de cette famille sont connus sous le nom d'hétéropolyacides et beaucoup d'entre eux répondent à la formule générale $(X\ M_{12}O_{40})H_{(8-n)}$, X pouvant être le silicium, le phosphore ou le germanium et M le molybdène ou le tungstène, n étant égal à la valence de X. Ces hétéropolyacides cristallisent facilement et peuvent donner plusieurs hydrates entre 5 et

30 molécules d'eau.

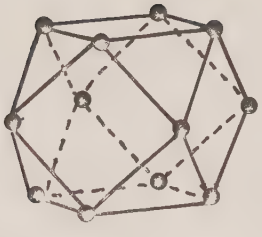
La structure des hétéropolyanions $(X\,M_{12}O_{40})^{(8-n)-}$ a été déterminée par Keggin (5) puis reprise par de nombreux auteurs (6)(7). L'anion est formé d'un tétraèdre XO_4 auquel se rattachent quatre groupes de trois octaèdres MO_6 suivant le schéma de la figure 1, structure désormais dénommée structure de Keggin.

Plusieurs auteurs signalent l'existence de deux formes isomères (8)(9) appelés formes α et β. En solution, Massart (10) a montré sans conteste l'existence de ces deux formes et en a étudié les propriétés électrochimiques. L'isomère β en solution aqueuse se transforme irréversiblement en forme α. La forme β est stabilisée en solution en présence de dioxanne ou d'alcool éthylique. La préparation indiquée par Massart (formation, en milieu eau-alcool à 50%, de l'acide silicomolybdique β puis précipitation par l'acide perchlorique pur) convient bien pour obtenir l'isomère β exempt d'isomère α, mais nous n'avons jamais pu l'obtenir exempt de perchlorate de sodium. En effet pour précipiter l'isomère β de la solution eau-alcool par l'acide perchlorique il faut opérer à froid (0°C environ). Dans ces conditions du perchlorate de sodium précipite avec l'isomère β. Donc dans ce travail il ne sera question que de la forme α de l'acide silicomolybdique.

L'acide silicomolybdique, d'un jaune franc, a un grand pouvoir oxydant et, en solution, peut être réduit par de nombreux réducteurs tant organiques que minéraux. Réduit, il



A



B

Figure 1 : structure de Keggin

A) Représentation du polyhèdre constituant l'anion (les 12 octaèdres liés par groupe de 3 au tétraèdre central).

B) Cubo octaèdre formé par les molybdènes.

est fortement coloré en bleu. Jusqu'à ces dernières années le mécanisme de la réduction de l'acide silicomolybdique était assez mal connu et aboutissait à des composés non définis, malgré les essais de clarification de nombreux auteurs (8) (11)(12). Il revient à Massart (10) d'avoir élucidé complètement le problème de la réduction de l'acide silicomolybdique.

Bien que nous puissions introduire un nombre variable d'électrons dans la structure de l'hétéropolyanion en solution, nous nous intéresserons uniquement aux acides réduits à 2 et à 4 électrons, appelant, pour simplifier l'écriture oα, IIα, IVα respectivement les dérivés α non réduits:$(SiMo_{12}O_{40})H_4$ et réduits à 2 électrons:$(SiMo_{12}O_{40})H_6$ et à 4 électrons: $(SiMo_{12}O_{40})H_8$.

2 - Propriétés à l'état solide des acides Oα, IIx et IVα.

La bibliographie indique que l'acide silicomolybdique Oα cristallisé se décompose sous l'action de la chaleur en SiO_2 et MoO_2 entre 350°C et 420°C selon les auteurs (13(14).

Massart (10) ayant isolé les acides IIα et IVα ne les a étudiés qu'en solution et nous ne connaissions donc rien de ceux-ci à l'état solide. Il était intéressant de savoir quelles modifications apportait cette réduction à la structure de l'hétéropolyanion, et aussi de connaître la nature des oxydes obtenus par décomposition thermique.

Beaucoup de brevets décrivent les hétéropolyanions comme catalyseurs dans de nombreuses réactions, principalement des

réactions d'oxydation d'oléfines à des températures variant de 300 à 500°C.

De plus, l'oxyde de molybdène MoO_3, seul ou associé à d'autres oxydes, fait l'objet de très nombreuses publications comme catalyseur d'oxydation, de polymérisation ou de déshydrogénation. Il est souvent mentionné que les centres actifs de ces catalyseurs seraient dus à la présence de Mo^V.

Cet ensemble de données nous a conduit à entreprendre ce travail dans le double but de connaître ces espèces minérales que sont les acides silicomolybdiques réduits ainsi que leurs produits de décomposition thermique, et de pouvoir étudier la réactivité catalytique des oxydes obtenus dans différentes conditions expérimentales sur une réaction test simple.

Ce travail se compose donc des parties suivantes:

I - Préparation et étude des acides cristallisés Oα, IIα IVα.

I.1 - Préparation et dosages.

I.2 - Etude R.P.E. pour essayer de situer les électrons introduits dans l'acide silicomolybdique et d'en déterminer les conséquences structurales.

I.3 - Etude thermique.

I.4 - Etude Infra-rouge.

II - Etude des produits de décomposition des acides Oα, IIα, IVα :

II.1 - en atmosphère inerte

II.2 - sous vide 10^{-4} Torr

III - Recherche des conditions de décomposition des acides pour obtenir la surface spécifique maximale.

IV - Etude de la réactivité de ces oxydes, ainsi obtenus, dans une réaction catalytique simple: l'oxydation de l'oxyde de carbone.

Conclusion et perspectives.

CHAPITRE I

PREPARATION ET ETUDE DES ACIDES CRISTALLISES Oα, IIα et IVα

I.1 - Préparation et dosage.

Pour la préparation et le dosage des acides nous avons utilisé les travaux de R. Massart (10).

I.1.1. - Préparation du Oα.

Copaux a, dès 1906, décrit celle-ci. Plusieurs auteurs ont apporté quelques modifications. La préparation classique est décrite dans Inorganic Synthèses (15).

Mode opératoire.

Solution A: 400 g de molybdate de sodium "Merck" sont dissous dans 1200 cm^3 d'eau; on ajoute 220 cm^3 de HCl R.P. fumant. Le pH de cette solution est alors de 2.

Solution B: 28,8 g de "métasilicate de sodium", 5 H_2O "Prolabo" sont dissous dans 400 cm^3 d'eau.

On verse la solution B goutte à goutte dans la solution A en agitant fortement. Toujours sous agitation, ce mélange est porté à 60°C pendant une heure environ, afin que l'acide silico-molybdique formé selon la réaction:

$$SiO_3^{--} + 12\ MoO_4^{--} + 22\ H^+ \longrightarrow (SiMo_{12}O_{40})^{4-} + 11\ H_2O$$

soit uniquement l'isomère α.

Après refroidissement, la solution jaune franc est introduite dans une ampoule à décanter dans laquelle on ajoute 120 cm^3 de HCl fumant et un excès d'éther éthylique à 66° Baumé.

L'acide silicomolybdique forme avec l'éther en milieu acide un complexe huileux, plus dense, qui est séparé de la solution aqueuse par décantation. On ajoute à ce complexe Oα-éther un égal volume d'eau et l'éther est chassé par barbotage d'air. On peut, par évaporation lente, obtenir de gros cristaux: l'acide Oα est alors hydraté à 30 molécules d'eau; ou bien on précipite celui-ci de sa solution par un acide plus fort: l'acide perchlorique R.P. Ce précipité est lavé abondamment par mise en suspension dans l'acide chlorhydrique fumant afin d'éliminer tout l'acide perchlorique. Puis il est séché sous vide en présence de pastilles de soude et d'anhydride phosphorique.

C'est l'acide silicomolybdique Oα préparé par précipitation par $HClO_4$ que nous utiliserons désormais.

I.1.2 - Dosage de l'acide Oα.

Nous avons utilisé deux méthodes pour doser Oα: une méthode spectrophotométrique et une méthode protométrique.

a) Dosage protométrique.

Une quantité connue de Oα cristallisé est dissoute dans un certain volume d'eau. Le dosage par la soude, suivi par protométrie, nous donne directement la concentration de l'acide en solution. Nous pouvons de plus en déduire le degré d'hydratation de l'acide cristallisé. Pour Oα nous trouvons 5 H_2O.

b) Dosage spectrophotométrique.

Le molybdène est dosé de la façon suivante: on acidifie, en présence d'un excès de métasilicate de sodium, une solution de Oα détruite par la soude. On opère exactement de la même

façon avec une solution titrée de molybdate de sodium; la coloration jaune vif des solutions d'acide silicomolybdique formé permet une comparaison des densités optiques des deux solutions avec un spectrophotomètre Jobin-Yvon dans le domaine de 390 à 430 nm.

Le silicium est dosé de la même façon: on acidifie la solution de Oα, détruite par la soude, en présence d'un excès de molybdate de sodium. Dans les mêmes conditions on acidifie une solution titrée de métasilicate de sodium, ce qui permet de comparer les densités optiques.

Dans tous les cas nous obtenons un rapport $\frac{Mo}{Si} = 12 \pm 0,15$.

I.1.3 - Préparation du IIα et IVα.

La méthode de préparation est identique pour les deux acides; elle consiste à réduire en solution l'acide silicomolybdique Oα par une solution de molybdène trivalent. Celui-ci est préparé par électrolyse sous atmosphère d'azote d'une solution de molybdate de sodium en milieu HCl 3 M, d'abord sur platine pour réduire le molybdène VI en molybdène V, puis sur mercure pour la réduction en molybdène III, suivant la méthode de Guibé et Souchay (16). Cette solution est verte très foncée. On mélange une solution titrée de Oα et une solution titrée de molybdène trivalent dans les proportions nécessaires à la formation de IIα ou IVα selon les réactions suivantes:

IIα: $2H^+ + Mo^{3+} + (SiMo_{12}O_{40})H_4 \longrightarrow (SiMo_{12}O_{40})H_6 + Mo^{5+}$

IVα: $4H^+ + 2Mo^{3+} + (SiMo_{12}O_{40})H_4 \longrightarrow (SiMo_{12}O_{40})H_8 + 2\ Mo^{5+}$

Les solutions obtenues sont d'un bleu marine très intense. Elles sont introduites dans une boîte à gants, dans laquelle nous opérons sous atmosphère d'azote, et où l'on effectuera toutes les opérations décrites ci-dessous.

Les acides sont précipités de leur solution par HCl fumant en quantité telle que la concentration finale en HCl soit comprise entre 3 et 5 M. Le précipité est filtré, séché très grossièrement et redissous dans de l'eau désaérée, puis reprécipité comme précédemment, ceci afin d'éliminer l'oxychlorure de molybdène pentavalent qui se forme après la réaction d'oxydoréduction.

Après 24 heures de séchage sous vide primaire en présence de pastilles de soude et d'anhydride phosphorique, les acides IIα et IVα sont flaconnés dans de petites ampoules et celles-ci sont scellées sous vide. Ce sont des poudres bleu foncé presque noires.

I.1.4 - Dosage des acides IIα et IVα.

Le principe du dosage est le même pour les deux acides. On prépare une solution de concentration connue par dissolution de l'acide cristallisé dans de l'eau désaérée par barbotage d'azote.

A partir de cette solution plusieurs dosages sont effectués afin de vérifier le degré de réduction et le rapport Mo/Si.

a) Dosage par polarographie.

Cette méthode est très importante et a joué un rôle fondamental dans le travail de Massart (10) pour la caractérisation des composés réduits bien définis de l'acide silicomolybdique.

Nous nous en servons uniquement pour doser le degré de réduction des acides IIα et IVα.

L'électrode polarisable est une électrode de platine tournante, la concentration de l'acide silicomolybdique est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3}M et l'électrolyte est HCl 0,5 M. Le polarographe est un "PO4 Radiometer".

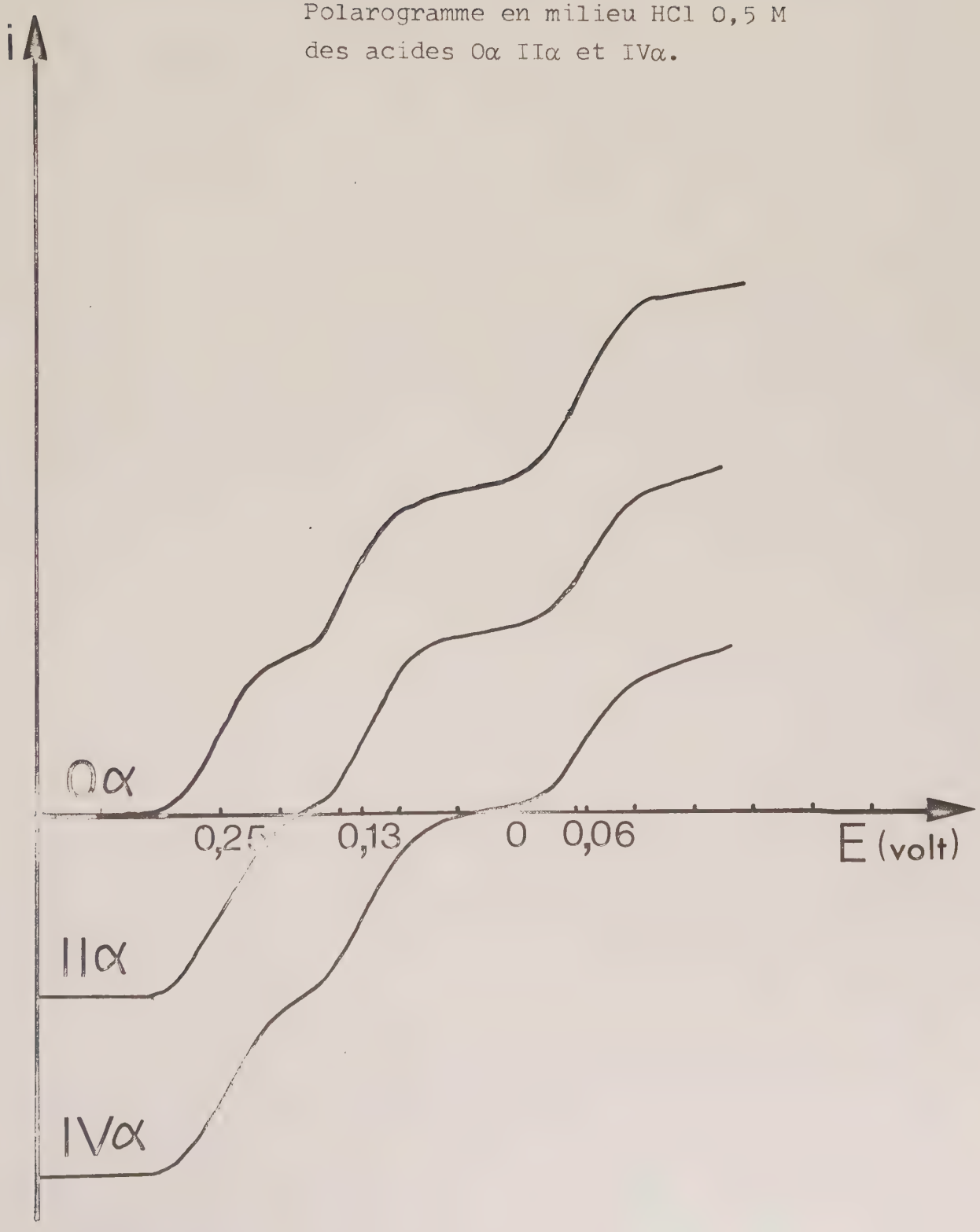
Le polarogramme de Oα comporte 3 vagues cathodiques de hauteur égale. Les potentiels de demi-vague, par rapport à l'électrode au calomel saturée, sont de : + 0,25 V, 0,13 V et - 0,06 V. Chaque vague correspond à une réduction à deux électrons. Nous voyons sur la figure 2 que les polarogrammes des trois acides sont semblables mais pour IIα la première vague est devenue anodique et pour IVα ce sont les deux premières vagues qui sont devenues anodiques. Il est ainsi très facile de vérifier le degré de réduction de l'acide considéré.

b) Dosage potentiométrique.

Nous avons aussi dosé le molybdène réduit par une solution 0,1 M de permanganate de potassium en suivant la courbe par potentiométrie. Par cette méthode on peut atteindre, en plus, le nombre de molécules d'eau d'hydratation. Nous avons trouvé pour IIα et IVα une hydratation à 6 H_2O.

Figure 2

Polarogramme en milieu HCl 0,5 M
des acides Oα IIα et IVα.



Le rapport Mo/Si est dosé par spectrophotométrie comme pour Oα, sur une solution de IIα ou IVα réoxydée par du permanganate de potassium.

I.2 - Présence de molybdène pentavalent; localisation des électrons dans l'anion.

L'étude cristallographique complète des acides IIα et IVα n'a pu être faite car nous n'avons pu obtenir de monocristaux assez gros. Les clichés de poudres ont été effectués sur film à l'aide d'une chambre Guinier-de Wolff n°II avec une anticathode en cuivre. Les raies diffuses et larges indiquent que la cristallisation des acides n'est pas très bonne. Sur le tableau 2 sont reportées les distances réticulaires et les intensités relatives des raies observées.

Les mesures électrochimiques prouvent que la structure moléculaire de l'anion réduit est essentiellement la même que celle de l'anion oxydé (la réduction est rapide et réversible). Il a déjà été montré par diffraction des rayons X sur des composés réduits voisins (17) que la réduction ne modifie pas le squelette métal-oxygène de l'anion.

Si elle ne semble pas modifier la structure de l'anion de Keggin, l'introduction de deux ou quatre électrons dans l'anion silicomolybdate pose le problème de leur localisation dans celui-ci. De plus sont-ils célibataires ou sont-ils appariés ?

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur les acides réduits cristallisés, avec un montage de Faraday

Tableau 2

Oα		IIα		IVα	
I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}
tf	11,04	tf	10,83	tF diff	10,39 à 9,30
tF large	9,82 à 9,50	tF	9,82 à 9,55	F	9,26 à 9,11
tf	9,17	f	9,15	f	8,84
		tf diff	8,70 à 8,42	tf^- diff	8,75 à 8,42
				tf^-	8,04
tf	6,80			tf^-	7,86
tf	5,805			tf^-	5,75
				tf	5,12
F	4,82	M	4,87	M	4,91
				M	4,83
tf^-	4,41	tf diff	4,65 à 4,59	M	4,57
F	4,31	M diff	4,33	M diff	4,41 à 4,37
		M^-	4,30	M	4,27
				tf	4,215
		tf	4,08	tf	4,11
		tf	4,04	tf^-	4,00
				tf	3,93
F^-	3,95	f	3,86	tf diff	3,83
tf	3,695	f		tf diff	3,77
tf diff	3,53 à 3,475	tf diff	3,559 à 3,513	F diff	3,55 - 3,50
	2,40			tf	3,42
		M^+	3,33	f	3,37
tf^-	3,28			F diff	3,32
		f	3,252	f^+	3,235
F	3,22	M^-	3,212	f^+	3,195
		f	3,129	f^+	3,129
M	3,05	f	3,051	f^+	3,072
				f^+	3,035
				f	3,966
F^+	2,91	M	2,882	f^+	2,86
F	2,79	f	2,825	f^- diff	2,82 - 2,79
F^+	2,776				
tf^-	2,700			tf	2,712
tf^-	2,669	tf^-	2,669	f^+	2,661
M	2,586	tf^-	2,572	tf	2,619
tf^-	2,506	tf^-	2,533		
				f	2,490
f	2,415	f	2,437	f	2,427
M	2,345	tf^-	2,396	f	2,392
		tf	2,345	f	2,336
					2,307
f^+	2,279				
tf	2,223			tf^- diff	2,169-2,154
		tf^-	1,992	tf^- diff	2,099-2,087

TF: très forte F^+, F, F^- : forte f^-, f, f^+ : faible

tf, tf^- : très faible M^-, M, M^+ : moyenne diff : diffuse

nous donnent des variations de forces extrêmement faibles (à la limite de la sensibilité du dispositif expérimental) et celles-ci sont indépendantes de la température. On peut calculer une susceptibilité magnétique d'environ + 10.10^{-6} unités C.G.S. par atome de Mo^{V}. Des valeurs équivalentes sont signalées pour des sels de molybdène pentavalent (Sacconi et coll.(18)).

Seule la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est susceptible de nous donner des indications sur la localisation des électrons dans la structure de Keggin (19)(20).

Méthode expérimentale.

Les spectres R.P.E. sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre "Varian 4502". La fréquence du champ de micro-ondes est de l'ordre de 9215 Mhz. La valeur du champ magnétique statique de l'électro-aimant, satisfaisant à la condition de résonance $h\nu = g \beta Ho$ est d'environ 3300 gauss.

Les expériences R.P.E. dont nous donnons les spectres sur la figure 3 ont été effectuées sur des solutions concentrées de IIα et IVα.

En effet deux conditions contradictoires doivent être respectées; le faible paramagnétisme de ces acides conduisait à travailler sur les composés en poudre; mais nous obtenons alors une structure hyperfine mal résolue pour IVα. Nous avons essayé d'améliorer celle-ci en dispersant les molécules d'acides pour éviter les interactions intermoléculaires.

Les solutions de IIα et IVα ont une concentration respective de 1,98 et 1,44 en molybdène total. Elles sont

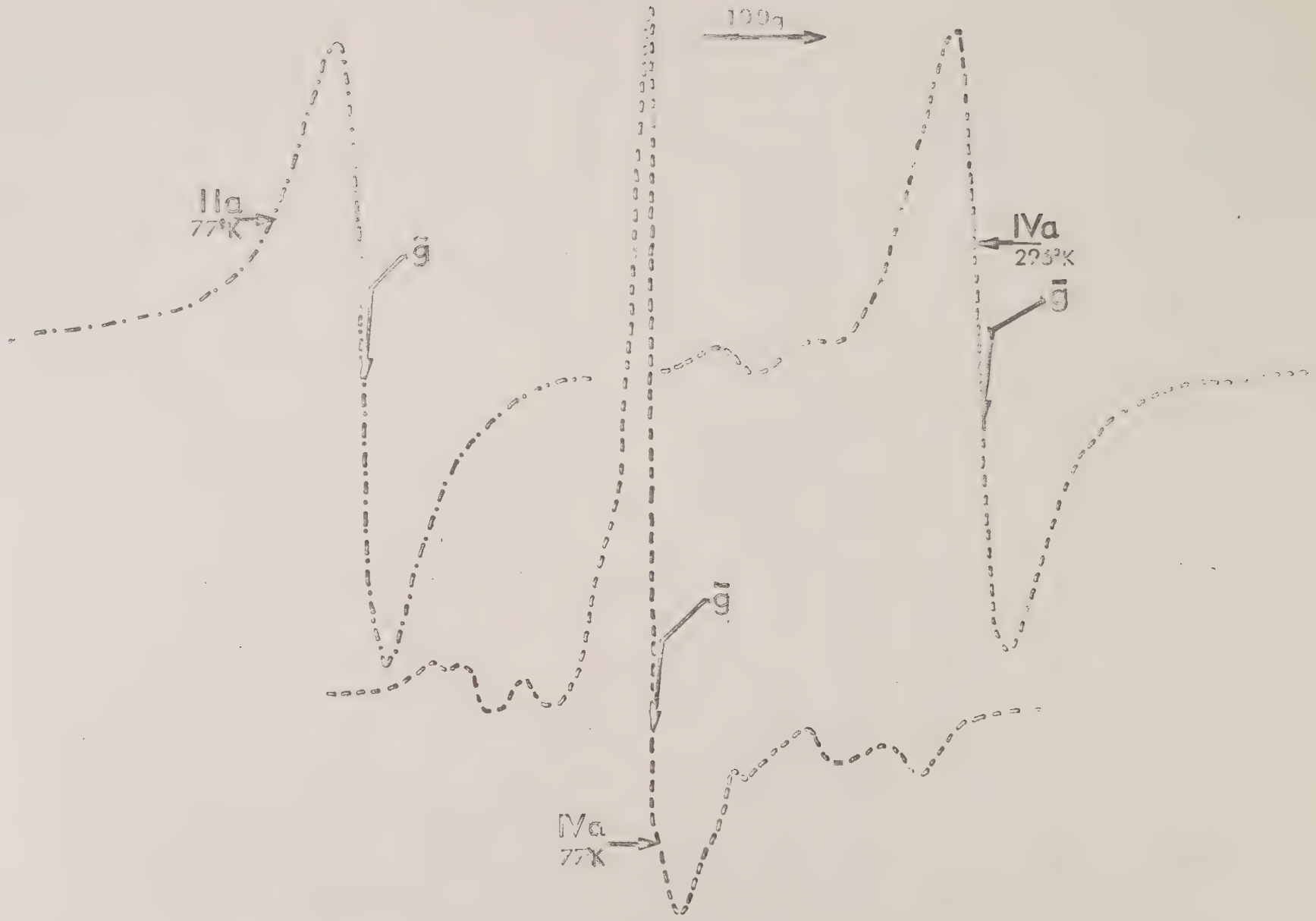


Figure 3 : spectres R.P.E. des acides IIα et IVα.

tamponnées de façon à renfermer les ions $II\alpha^{6-}$ et $IV\alpha\ H_4^{4-}$, puis sont introduites dans des tubes capillaires en quartz de 1 mm de diamètre et scellés sous argon.

Les principales caractéristiques des spectres de R.P.E. sont résumées ci-dessous.

Dérivé	T°K	$\bar{g}$	Observations
$II\alpha^{6-}$	296	-	pas de signal
	77	1,943	largeur de raie pic à pic 35,5 g pas de structure hyperfine (S.H.F.)
$IV\alpha H_4^{4-}$	296	1,918	structure hyperfine mal résolue
	77	1,945	S.H.F. peu résolue fortement anisotrope

Nous voyons que les valeurs de g sont en faveur de la présence de molybdène pentavalent.

Le molybdène naturel contient 25% d'isotopes possédant un spin nucléaire de 5/2: Mo^{95} et Mo^{97}. Par suite les spectres de R.P.E. de certains sels de molybdène pentavalent présentent une structure hyperfine à six raies (21)(22).

L'absence de cette structure hyperfine pour IIα pourrait indiquer une importante délocalisation des deux électrons sur l'ensemble de l'anion ce qui semblerait être confirmé par l'absence de signal à température ambiante, due vraisemblablement à un temps de relaxation spin-spin court. Mais il est aussi fort possible que la structure hyperfine soit masquée, il faudrait des mesures à la température de l'hélium liquide pour s'en assurer.

Pour le IVα, d'après l'allure du signal à 77°K nous

voyons que l'électron ne se trouve pas dans un champ de symétrie octaédrique mais de symétrie axiale; on peut donc penser que chacun des 4 électrons est localisé sur un groupe de trois octaèdres qui possède bien cette symétrie.

Notons la différence des valeurs de $\bar{g}$ de $IV\alpha H_4^{4-}$ à 77°K et à 296°K.

I.3 - Etude thermique des acides Oα, IIα et IVα.

I.3.1 - Méthode expérimentale.

Toutes les analyses sont faites sous débit d'argon à la pression atmosphérique.

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) est effectuée dans une thermobalance automatique Ugine-Eyraud. La vitesse de chauffage est de 300°C/h. Les prises d'essais sont de l'ordre de 200 mg et la précision de la mesure 1%.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) est de même réalisée à une vitesse de chauffage de 300°C/h dans une tête à trois éléments, que nous avons construite, adaptable sur l'appareil Netzsch (fig.4). Dans un cylindre d'inconel, qui tout en assurant un bon volant thermique, supporte une température de 750°C en atmosphère oxydante ou réductrice, nous avons ménagé trois cavités cylindriques dont les centres sont au sommet d'un triangle équilatéral et laissent passer les trois thermocouples de mesure. Ces trois thermocouples sont exactement à la même hauteur et trois nacelles en platine viennent les coiffer de telle façon que la soudure chaude se trouve au milieu de la substance échantillon sans pour cela toucher la nacelle.

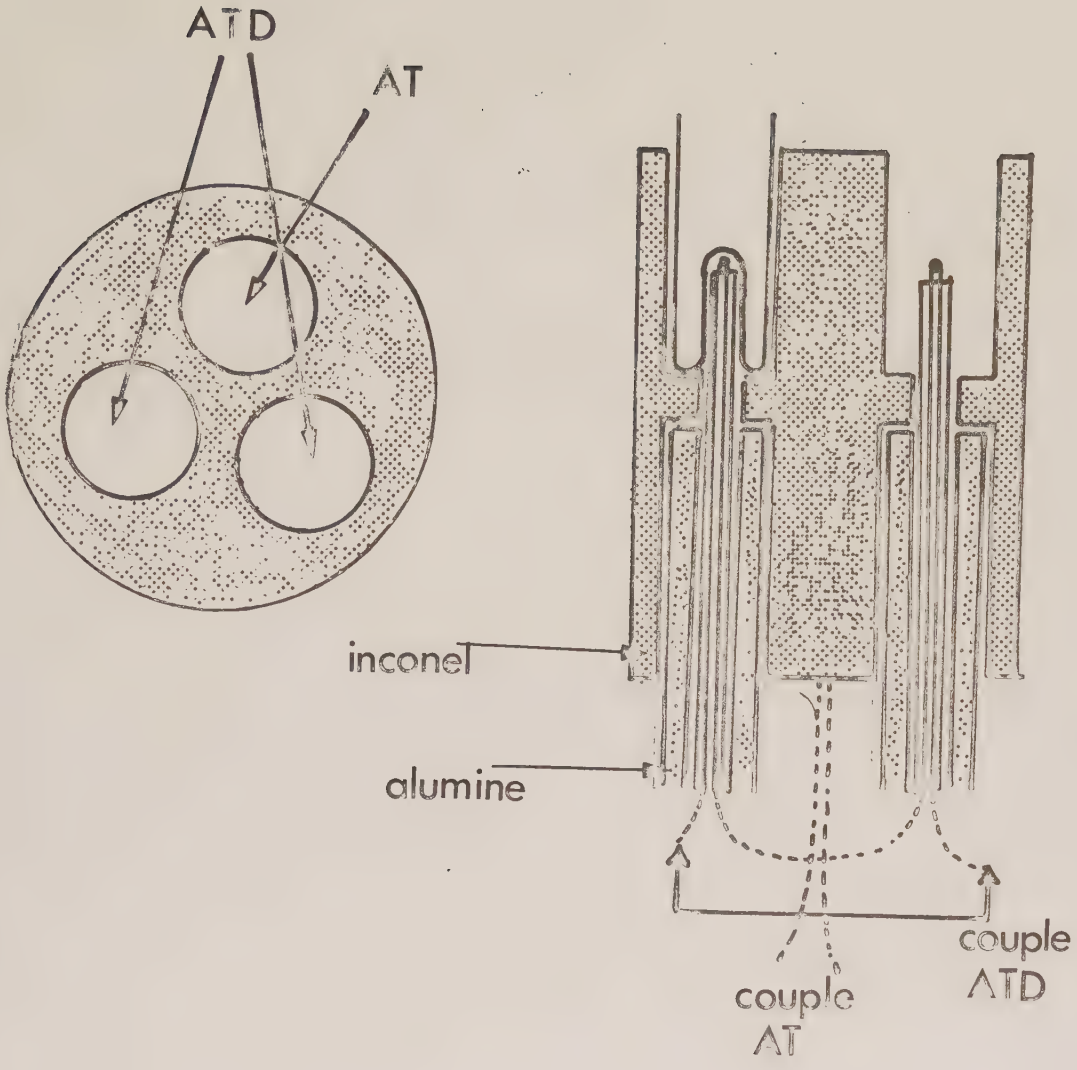


Figure 4 : tête d'analyse thermique différentielle.

Le couple de lecture de la température directe, en platine/platine-rhodié, donne la température d'une substance témoin (nous avons choisi le carbure de silicium car en plus de sa grande inertie chimique il n'est pas susceptible d'absorber de la vapeur d'eau). La précision est de 0,3 mV/cm soit 6°C/mm.

Le couple d'analyse thermique différentielle en platinel donne la différence de température entre le carbure de silicium et la substance à analyser. Sa sensibilité est de 11 µV/cm soit 0,03°C/mm.

Les prises d'essai sont de 600 mg environ.

I.3.2 - Résultats expérimentaux.

Ils sont résumés dans le tableau 1 et sur la figure 5.

I.3.3 - Discussion de ces résultats.

Dans les conditions de précipitation et de séchage indiquées dans le chapitre précédent, le degré d'hydratation de ces acides, mesuré par analyse thermogravimétrique, est de 5 molécules d'eau pour Oα et de 6 molécules d'eau pour IIα et IVα. Cela confirme les résultats obtenus lors des dosages alcalimétriques et manganimétriques.

La masse molaire des acides étant de l'ordre de 2000 g, pour une prise d'essai d'environ 200 mg, la précision de la balance étant de 1%, nous ne pouvons mesurer le degré d'hydratation qu'à 1 molécule d'eau près.

Nous voyons sur les courbes A.T.D. figure 5 que le départ de cette eau de cristallisation se traduit par un pic endothermique simple pour Oα, double pour IIα et triple pour IVα. Cette

Tableau 1

	(O α)	(II α)	(IV α)
	$[SiMo_{12}O_{40}]H_4, 5H_2O$	$[SiMo_{12}O_{40}]H_6, 6H_2O$.	$[SiMo_{12}O_{40}]H_8, 6H_2O$.
Départ de l'eau de cristallisation...	80-180°	80-170°	80-160°
Isotherme de 1h à 150°C		Acides anhydres isolés	
Départ de l'eau de constitution (A.T.G.: ΔP %)	290-370° (1,75% ≃ $2H_2O$)	290-375° (2,40% ≃ $3H_2O$)	290-400° (3,75% ≃ 4 H_2O)
Isotherme de 1h à 346°C	Décomp. totale	Décomp. partielle	Anhydride
Sommet pic A.T.D. de décomposition ($\Delta T = \pm 3°C$	370°C	390°C	445°C

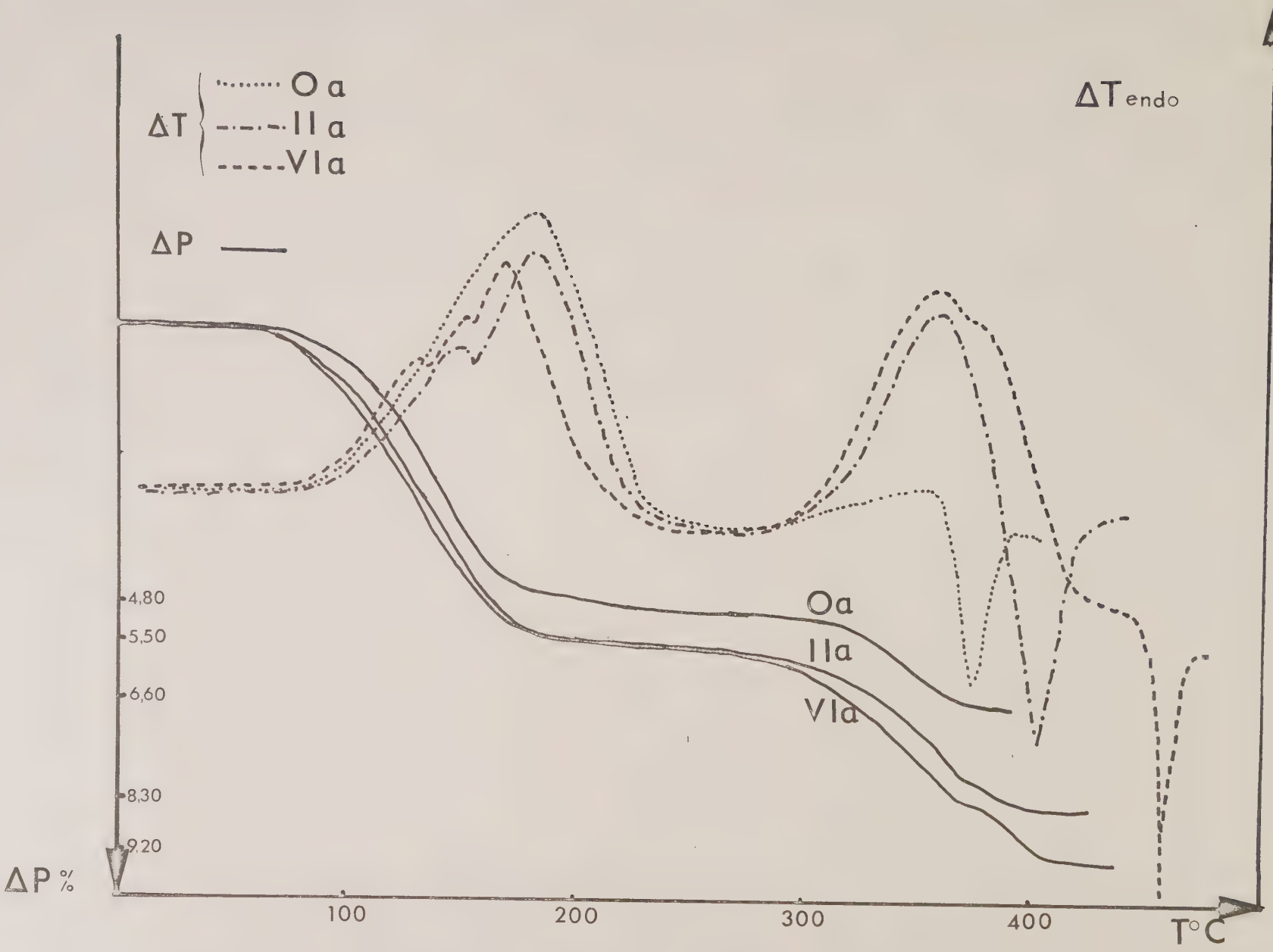


Figure 5 : courbes A.T.D.(déshydratation et décomposition des acides Oα, IIα et IVα.

multiplicité croît dans le même sens que le degré de réduction.

Pour l'acide Oα le départ endothermique des 2 molécules "d'eau de constitution" n'est pas visible sur la courbe A.T.D. car la décomposition de l'anion est très exothermique et se fait en même temps.

Pour l'acide IIα le pic endothermique est suivi sans palier par le pic exothermique de décomposition et l'analyse du thermogramme montre que deux molécules d'eau partent d'abord suivies aussitôt de la troisième dont le départ se superpose à la libération de SiO_2 et d'oxydes de molybdène (ce qui entraîne sur la courbe A.T.G. une modification de la vitesse de déshydratation).

Pour l'acide IVα le pic endothermique correspondant au départ de 4 molécules d'eau est double, suivi d'un petit palier avant la décomposition de l'anion. L'étude thermogravimétrique du composé isolé après un maintien de 2 heures à 350°C montre qu'il ne possède plus "d'eau de constitution". Pourtant il est soluble dans l'eau, ce qui permet d'obtenir son polarogramme sur électrode de platine tournante en milieu HCl 0,5 M. Celui-ci est identique à celui de l'acide IVα.

Si nous comparons les spectres de rayons X de l'acide IVα de départ, de celui obtenu après 2 heures à 350°C, puis celui obtenu après 1 heure à 450°C c'est-à-dire IVα décomposé, nous constatons qu'aucune des raies caractéristiques des phases qui apparaissent à la décomposition n'existe sur le cliché du second (que nous appellerons (IVα)'). Nous avons reporté sur le tableau 3 les intensités et les distances réticulaires des

Tableau 3

acide IVα		anhydride		IVα décomposé	
I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}
TF diff	10,39 à 9,30				
F diff	9,26 - 9,11				
f diff	8,84				
tf	8,75 - 8,42				
		Tf diff	8,42 - 8,11	Tf	8,36
tf	8,04				
tf	7,86				
		tf	7,05		
		tf	6,68		
tf	5,75	tf	5,80		
		f	5,29 à 5,21		
tf	5,12				
M	4,91	f^+	4,87		
M	4,83				
		M	4,75		
M	4,57	f diff	4,74 à 4,57		
M diff	4,41 à 4,37				
M	4,27				
tf	4,21	f^+	4,20		
tf	4,11	M	4,11		
tf	4,00			F diff	4,00
tf	3,93				
tf	3,83			f^-	3,80
f	3,77				
F diff	3,55 à 3,50			Tf^-	3,48
		M diff	3,46 à 3,42		
tf	3,42	F	3,36		
F	3,32	F diff	3,18	M	3,26
f	3,23				
f^+	3,195				
f^+	3,13				
f^+	3,07				
f	2,97				
f^+	2,86	M diff	2,88	Tf	2,73
tf diff	2,82 à 2,79			Tf	2,67
tf	2,71			Tf	2,65
f	2,66	f diff	2,66 à 2,64	Tf^-	2,53
				Tf^-	2,33

TF: très forte F: fort M: moyenne f: faible tf: très faible
diff: diffuse (rayonnement Kα du cuivre)

raies des clichés de poudre de ces trois composés.

Par l'analyse thermique différentielle de (IVα)' nous n'observons qu'un seul pic exothermique à 440°C. L'ensemble de ces résultats nous indique que (IVα)' est l'anhydride de l'acide silicomolybdique réduit à 4 électrons. Son existence est donc la conséquence de cette réduction, car il n'a pas été possible d'obtenir un anhydride pour Oα et IIα.

Les résultats de l'étude R.P.E. de l'acide IVα ont montré que les quatre électrons étaient vraisemblablement localisés, chacun sur un groupe de trois octaèdres suivant la symétrie du modèle de Keggin. Cette symétrie est telle que le départ des 4 molécules d'eau de constitution peut se faire sans effondrement de l'anion puisque quatre oxygènes partent avec les huit protons de l'acide (un oxygène par groupe Mo_3O_{10}) alors que pour Oα et IIα le départ des 2 ou 3 molécules"d'eau de constitution" entraîne la destruction de l'anion.

(IVα)' a donc pour formule: $SiMo_{12}O_{36}$

Ainsi la stabilité thermique des acides Oα, IIα et IVα croît avec le degré de réduction, car dans les conditions expérimentales indiquées plus haut la température de décomposition passe de 370°C pour Oα à 390°C pour IIα et à 445°C pour IVα ce qui correspond sans doute à une symétrie plus grande de l'anion.

Nous verrons dans le chapitre suivant la nature des produits de décomposition thermique de ces acides.

I.4 - Etude Infra-rouge.

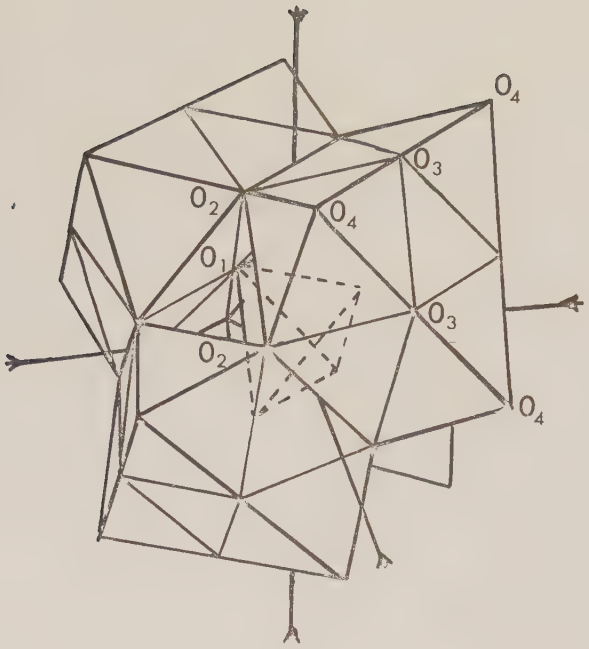
I.4.1 - Par diffraction des rayons X nous n'avons pas pu

préciser les modifications apportées à la structure de l'acide silicomolybdique lors de sa réduction. Par contre la spectrométrie infra-rouge nous fournit, une fois réalisée l'attribution des bandes d'absorption, d'utiles renseignements sur l'évolution structurale de ces acides lorsqu'on passe du Oα au IVα.

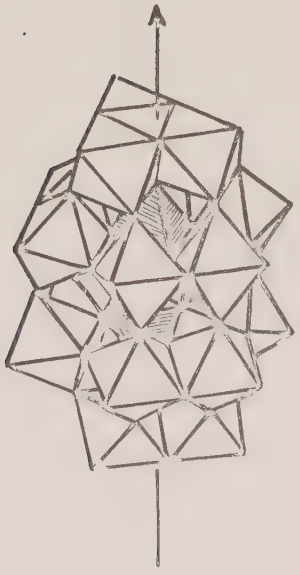
Quelques travaux sur les spectres I.R. des hétéropolyacides ont été publiés (23)(24)(25); mais ces études sont restées qualitatives et la non attribution des bandes observées ne nous permet pas leur utilisation à l'étude de la structure des acides silicomolybdiques et à l'évolution de celle-ci lors des différents traitements thermiques. Seuls, G. Lange et coll. (26) ont publié une étude détaillée, dont les résultats sont en assez bon accord avec les nôtres (27).

Pour l'attribution des bandes d'absorption I.R. nous utiliserons une méthode comparative qui n'est en fait qu'une hypothèse de travail très limitée. Elle devra être considérée comme une base de départ permettant une approche de ce problème extrêmement difficile que constitue l'attribution des bandes de vibration I.R. des hétéropolyanions. Aucune étude théorique sur ce sujet n'a encore été publiée et l'application de la théorie des groupes s'avère très ardue dans le cas de molécules aussi complexes dont les groupes vibrationnels sont nombreux.

Nous avons étudié les acides et sels des hétéropolycomposés dont l'anion a pour formule soit $(X\,M_{12}O_{40})^{(8-n)-}$ X étant Si ou P, M étant Mo ou W, dont la structure est donnée figure 7, soit $(P_2W_{18}O_{62})^{6-}$ dont la structure, faite par B. Dawson (29), est donnée figure 7.



anion $XM_{12}O_{40}^{(8-n)-}$



anion $P_2W_{18}O_{62}^{6-}$

F gure 7

Keggin et d'autres auteurs (5)(6)(7) ont montré que la structure des anions du Ier type restait la même quel que soit M ou X.

L'hypothèse de travail utilisée consiste à considérer la possibilité de séparer les bandes de vibration des liaisons M-O (faisant partie de chaînes fermées ou non, d'octaèdres ou de groupes d'octaèdres) de celles dues au tétraèdre XO_4. Les octaèdres étant fortement déformés leur symétrie est faible et nous pouvons espérer voir apparaître les vibrations d'un certain nombre de chaînes O-Mo-O correspondant à des liaisons Mo-O de forces identiques. Nous ne pouvons pas identifier par cette méthode les vibrations de groupes plus compliqués, tels que,par exemple, les groupes de 3 octaèdres; cependant ce type de vibration apparaîtra certainement sur les spectres comme caractéristique de la structure de l'anion, c'est-à-dire devra disparaître lors de sa décomposition.

Dans le cadre de cette hypothèse de travail nous comparerons les spectres des hétéropolycomposés et analyserons le déplacement des maxima d'absorption et la variation du profil des bandes I.R. quand on fait varier X ou M, ou quand on passe des composés 1/12 aux composés 2/18.

Il nous faudra cependant tenir compte des phénomènes de déformation des groupes vibrationnels ainsi que des couplages qui peuvent se produire entre eux.

Nous admettrons comme dans l'hypothèse de Tarte (28):
1) que seuls les couplages entre groupes vibrationnels identiques doivent être importants

2) que si le groupe vibrationnel considéré n'est pas isolé dans la structure mais associé à un groupe identique par mise en commun d'atomes d'oxygène nous pouvons nous attendre à un nombre de maxima d'absorption plus grand que si le groupe vibrationnel était isolé.

Les composés étudiés et le symbolisme utilisé pour les désigner sont donnés dans le tableau 4.

I.4.2 - Technique expérimentale.

L'étude est faite sur un spectromètre infra-rouge Perkin-Elmer modèle 457.

Les composés sont étudiés sous forme de poudre finement broyée, soit mise en suspension dans le nujol entre deux disques d'iodure de césium, soit dispersée dans des pastilles de KBr ou de CsI.

Les spectres obtenus à partir des pastilles présentent des bandes plus fines que ceux obtenus dans le nujol mais l'interprétation doit être prudente car certains maxima d'absorption sont déplacés, les acides pouvant réagir, sous la pression, avec le bromure de potassium. Les résultats que nous donnons sont ceux obtenus dans le nujol.

Le domaine spectral étudié est compris entre 1800 et 250 cm^{-1}. L'erreur sur la notation des maxima d'absorption est de 3 cm^{-1} environ.

I.4.3 - Résultats expérimentaux.

Ceux-ci sont résumés dans les figures 8, 9 et 10 et dans les tableaux 5, 6 et 7. Ils concernent l'allure des spectres

Tableau 4

$(PMo_{12}O_{40})H_3$: PMoH	$(SiMo_{12}O_{40})H_4$: SiMoH ou $O\alpha$
$(P_2Mo_{18}O_{62})H_6$: $P_2Mo_{18}H$	$(SiMo_{12}O_{40})H_6$: $II\alpha$
$(PW_{12}O_{40})H_3$: PWH	
$(P_2W_{18}O_{62})H_6$: $P_2W_{18}H$	$(SiMo_{12}O_{40})H_8$: $IV\alpha$
$(SiW_{12}O_{40})H_4$: SiWH	

Sels de sodium ou de potassium: on remplace H par Na ou K

Tableau 5

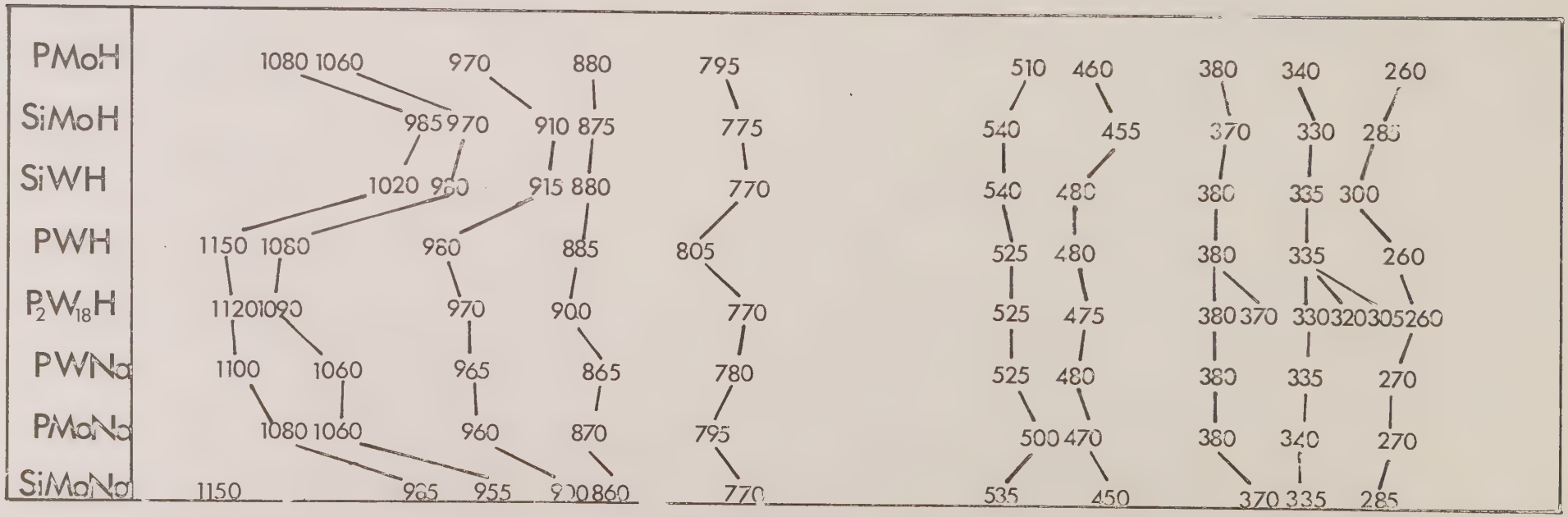


Tableau 6

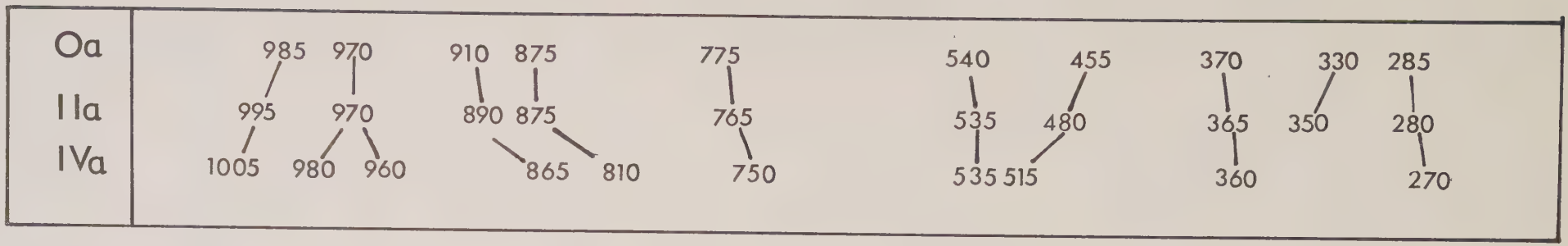
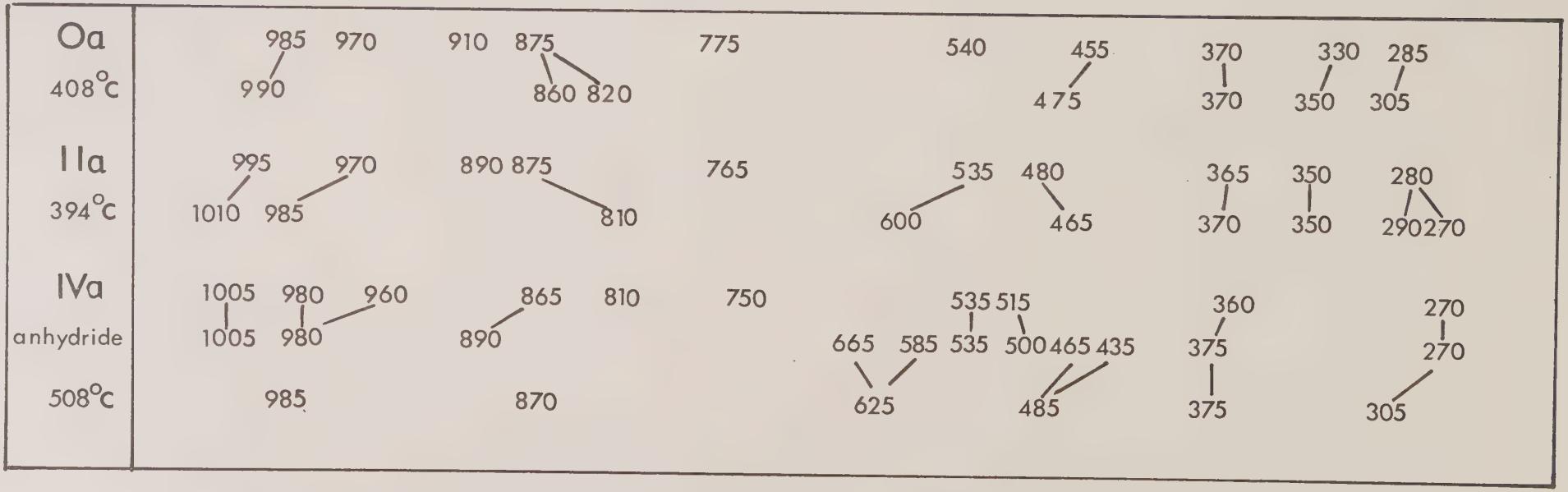


Tableau 7



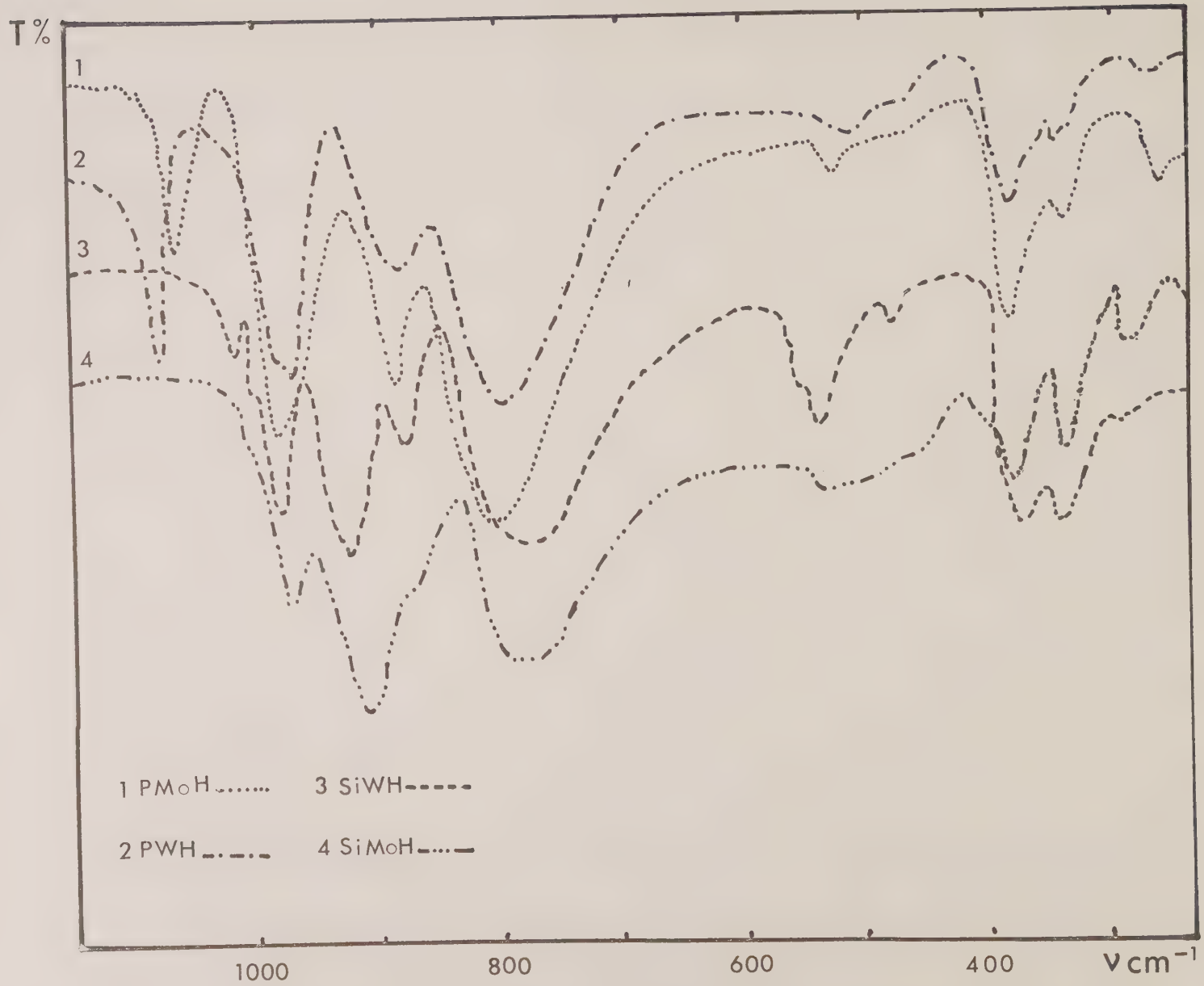


Figure 8

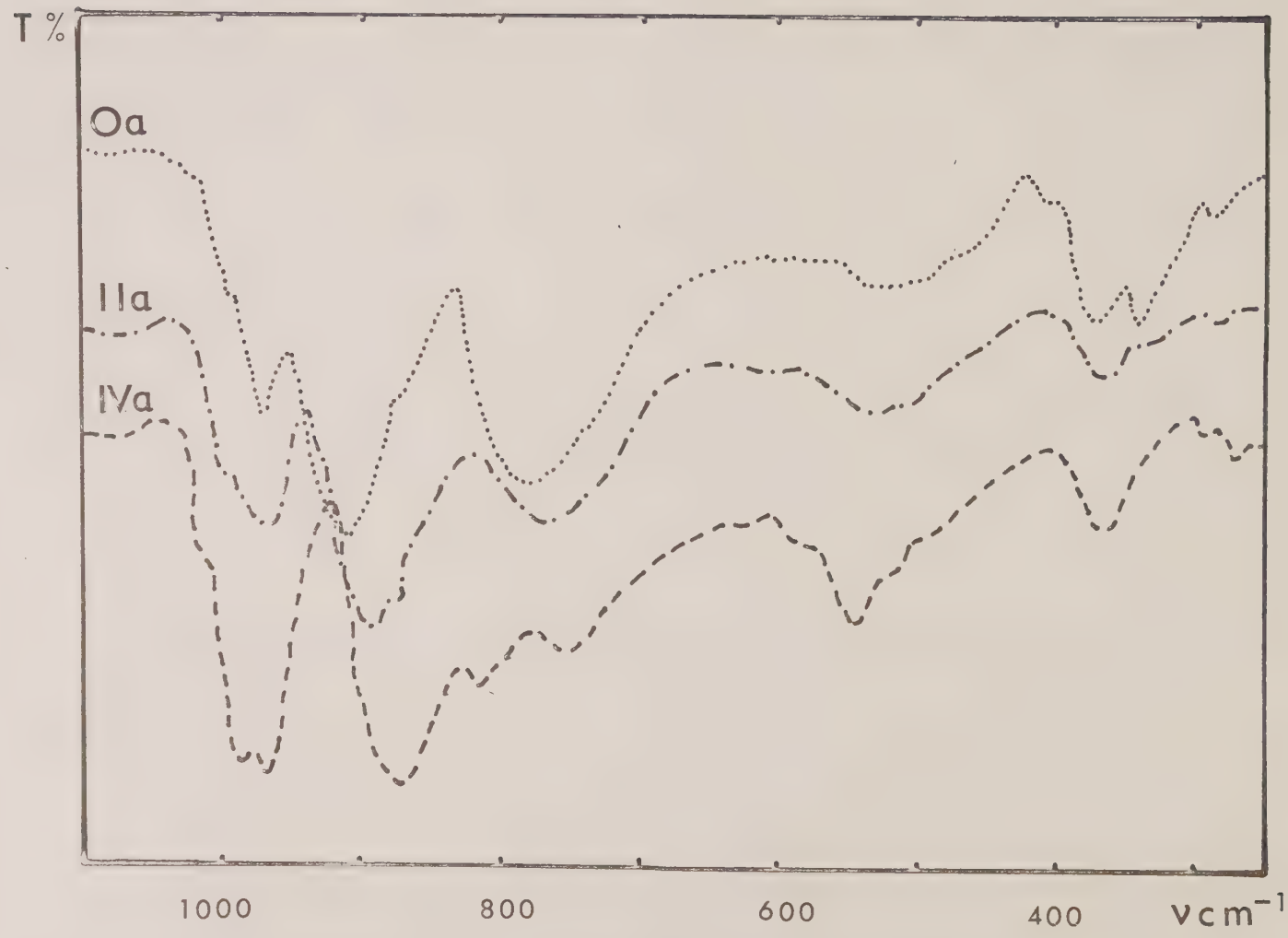


Figure 9

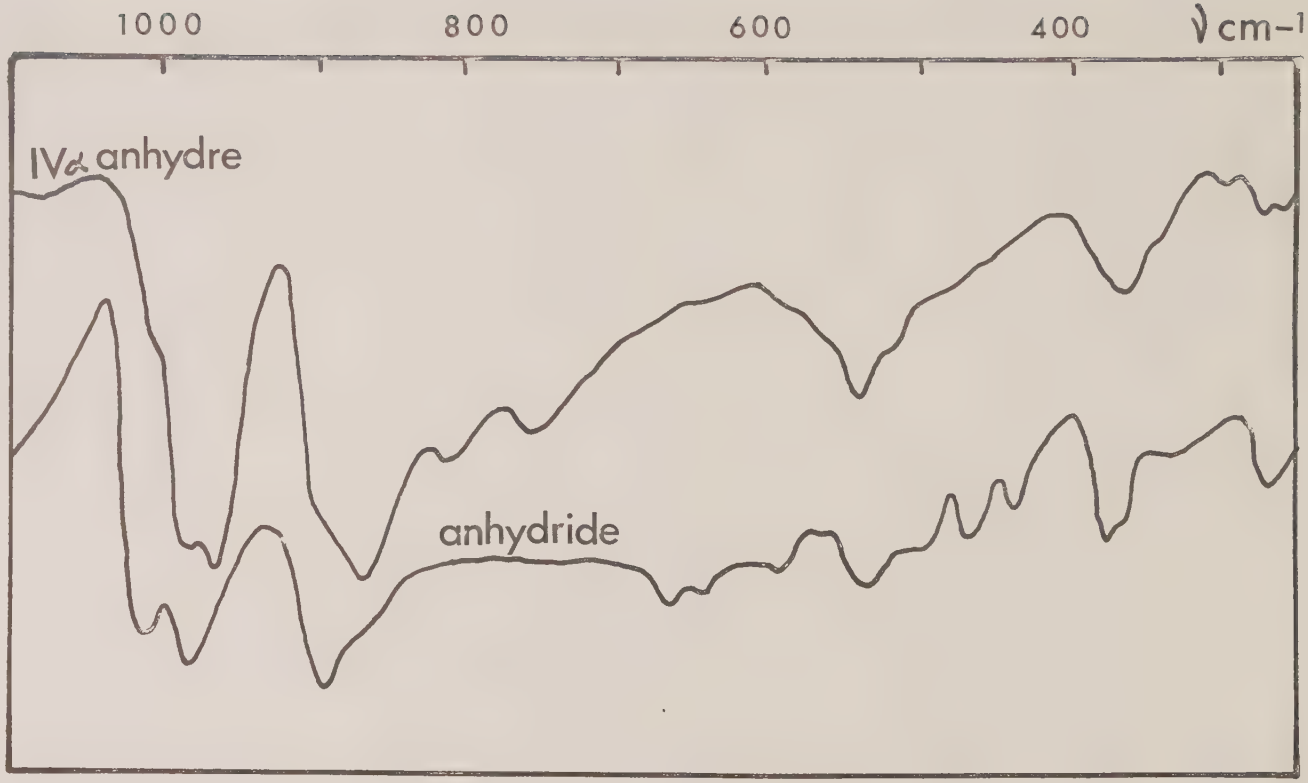


Figure 10

observés et l'évolution de la position des maxima d'absorption.

I.4.4 - Interprétation des résultats expérimentaux.

Les différents types de liaison seront décrits à partir des notations de Keggin (5).

Nous classerons les atomes d'oxygène en quatre groupes: O^1, O^2, O^3, O^4 (fig.7).

Les oxygènes O^1 sont reliés à 3 octaèdres MO_6 et au tétraèdre central XO_4.

Les oxygènes O^2 sont communs à 2 octaèdres MO_6 liés par un sommet.

Les oxygènes O^3 sont communs à 2 octaèdres MO_6 liés par une arête.

Les oxygènes O^4 ne sont liés qu'à un seul atome métallique et correspondent à des doubles liaisons métal-oxygène.

Pour simplifier, nous appellerons vibration de la liaison $M-O^x$ ($x = 1, 2, 3$) la ou les vibrations du groupe auquel participe cette liaison.

I.4.4.a - Liaisons $M-O^4$.

Ces doubles liaisons métal-oxygène sont du type de celles décrites par Barraclough et ses coll. (30) pour le trioxyde de molybdène MoO_3 qui possède des liaisons de ce type.(Nous donnons sur la figure 11 la structure de MoO_3 (31)(31bis)). Ces auteurs attribuent la bande d'absorption à 990 cm^{-1} à ces liaisons dans MoO_3.

Nous associons la vibration à 970 cm^{-1} à cette liaison

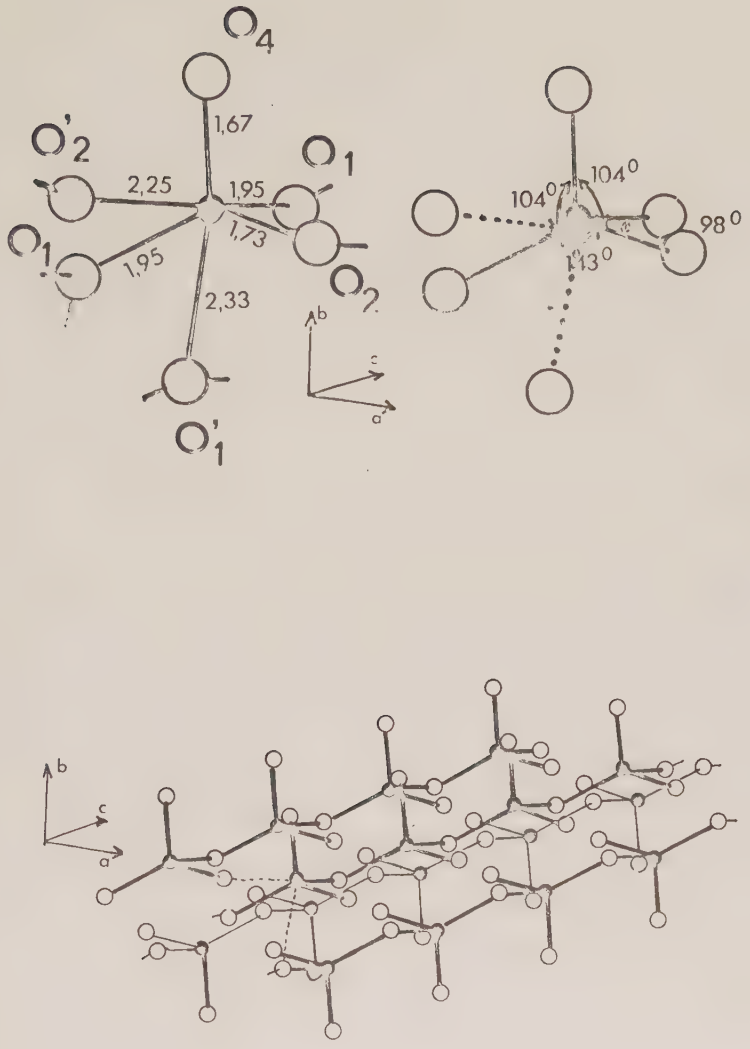


Figure 11 : (d'après Khilborg)

La structure de MoO_2 est visualisée sous forme d'atomes de molybdène tétracoordinés formant des chaînes parallèles à l'axe c. Les lignes pointillées indiquent les deux liaisons les plus longues entre un Mo et un oxygène dans le cas où le molybdène est considéré comme hexacoordiné.

pour les raisons suivantes:

- Nous verrons plus loin, lors de l'étude des produits de décomposition des acides silicomolybdiques, que cette bande existe quelle que soit l'étape de l'évolution thermique. En effet quel que soit le type d'oxyde de molybdène obtenu il possède toujours des liaisons Mo=O. La liaison Mo=O est de 1,63 Å dans MoO_3 (31bis). La fréquence I.R. correspondante apparaît à 990 cm^{-1}.

La fréquence de la liaison M=O croît quand on passe de SiMoH à SiWH. En effet d'après Cotton et Wing (33) les constantes de force des liaisons W-O sont supérieures à celles des liaisons Mo-O et influent beaucoup plus que les différences de masse réduite.

La comparaison des spectres des acides PWH et $P_2W_{18}H$ d'une part et des acides PMoH et $P_2Mo_{18}H$ d'autre part permet de constater que la fréquence croît quand on passe des composés 1/12 aux composés 2/18 bien que les liaisons ne subissent pas de modifications notables (29). Cette observation vient confirmer les travaux de Griffith et Wickins (34) qui ont montré que la fréquence d'une double liaison M=O décroît quand le nombre de doubles liaisons par groupe vibrationnel augmente. Or dans les acides PWH et PMoH il y a 12 doubles liaisons M=O par anion alors qu'il n'y en a plus que 9 dans $P_2W_{18}H$ et $P_2Mo_{18}H$ par tétraèdre XO_4.

Ces observations nous permettent de penser qu'une attribution probable des fréquences de vibration des liaisons $M=O^4$ serait:

	X = Si	X = P
Mo = O^4	970 cm^{-1}	1060 cm^{-1}
W = O^4	980 cm^{-1}	1080 cm^{-1}

I.4.4.b - Liaisons M-O^1.

Ces oxygènes O^1 sont communs à trois atomes M et à l'atome central X. Keggin (5) et après lui Evans (35), Yannoni (36) et Perloff (37) ont constaté que ces liaisons Mo-O étaient les plus longues. En effet plus l'oxygène est lié à un grand nombre d'atomes lourds, plus grande est la longueur de la liaison correspondante. Dans MoO_3 les oxygènes O^1 et O'^1 (fig.11) sont eux aussi communs à trois atomes de molybdène. La longueur de la liaison Mo-O'^1 est de 2,33 Å soit effectivement du même ordre de grandeur que celle que l'on observe pour les liaisons de ce type dans les acides silico et phosphotungstiques où elles atteignent 2,36 Å (5). On doit donc s'attendre pour ce type de liaison, à des fréquences de vibration de valence relativement basses. Effectivement dans le trioxyde de molybdène, d'après Barraclough et coll. (30), on peut associer la large bande à 550 cm^{-1} aux vibrations des chaînes -Mo-O-Mo-O- l'atome d'oxygène étant lié à trois atomes de molybdène, c'est-à-dire faisant intervenir des oxygènes O'^1 (voir figure 11).

Dans l'acide silicomolybdique nous associons aux liaisons M-O^1 la fréquence à 455 cm^{-1}. Cette fréquence croît quand on passe de SiMoH à SiWH, conformément à ce qui a été déjà dit à propos des liaisons M=O^4 concernant les variations des constantes de force des liaisons Mo-O aux liaisons W-O.

	X = Si	X = P
Mo = O^4	970 cm^{-1}	1060 cm^{-1}
W = O^4	980 cm^{-1}	1080 cm^{-1}

I.4.4.b - Liaisons M-O^1.

Ces oxygènes O^1 sont communs à trois atomes M et à l'atome central X. Keggin (5) et après lui Evans (35), Yannoni (36) et Perloff (37) ont constaté que ces liaisons Mo-O étaient les plus longues. En effet plus l'oxygène est lié à un grand nombre d'atomes lourds, plus grande est la longueur de la liaison correspondante. Dans MoO_3 les oxygènes O^1 et O'^1 (fig.11) sont eux aussi communs à trois atomes de molybdène. La longueur de la liaison Mo-O'^1 est de 2,33 Å soit effectivement du même ordre de grandeur que celle que l'on observe pour les liaisons de ce type dans les acides silico et phosphotungstiques où elles atteignent 2,36 Å (5). On doit donc s'attendre pour ce type de liaison, à des fréquences de vibration de valence relativement basses. Effectivement dans le trioxyde de molybdène, d'après Barraclough et coll. (30), on peut associer la large bande à 550 cm^{-1} aux vibrations des chaînes -Mo-O-Mo-O- l'atome d'oxygène étant lié à trois atomes de molybdène, c'est-à-dire faisant intervenir des oxygènes O'^1 (voir figure 11).

Dans l'acide silicomolybdique nous associons aux liaisons M-O^1 la fréquence à 455 cm^{-1}. Cette fréquence croît quand on passe de SiMoH à SiWH, conformément à ce qui a été déjà dit à propos des liaisons M=O^4 concernant les variations des constantes de force des liaisons Mo-O aux liaisons W-O.

Quand on passe des acides 1/12 aux acides 2/18 cette fréquence décroît légèrement, ce qui est logique car les liaisons $M-O^1$ sont un peu plus longues dans les acides 2/18 que dans les acides 1/12. Par exemple $d(W-O^1) = 2,29$ Å dans PWH (38) et est égal à 2,35 Å dans $P_2W_{18}H$ (29).

L'étude par spectrométrie I.R. de l'évolution tnermique de Oα montre que ce type de liaison disparaît lors de la décomposition; on retrouve alors la fréquence caractéristique des vibrations des liaisons $M-O'^1$ de l'oxyde MoO_3.

Nous attribuerons donc les fréquences suivantes aux vibrations $M-O^1$:

	X = Si	X = P
Mo - O^1	455 cm^{-1}	460 cm^{-1}
W - O^1	480 cm^{-1}	480 cm^{-1}

I.4.4.c - Liaisons $M-O^2$.

Dans le modèle de Keggin (fig.7) ces liaisons concernent les octaèdres MoO_6 liés par un sommet. L'angle de valence réel $Mo-O^2-Mo$ est proche de 180° et doit correspondre à une hybridation sp des orbitales de l'atome O^2. Ce type de liaison existe dans le trioxyde de molybdène. Les atomes O^2 et O'^2 (fig.11) sont eux aussi hybridés en sp et forment des chaînes continues du type $Mo-O^2-Mo-O'^2-Mo$ ...

D'après Khilborg (31bis) les longueurs des liaisons $Mo-O^2$ et $Mo-O'^2$ sont respectivement 1,73 Å et 2,25 Å.

Les fréquences I.R. correspondant aux vibrations de ces liaisons sont situées à 870 et 820 cm^{-1} par Griffith et

Wickins (34) pour les vibrations de valence, et à 350 et 290 cm^{-1} pour les vibrations de déformation.

Dans l'acide silicomolybdique Oα nous faisons correspondre la bande observée à 875 cm^{-1} à la fréquence de la vibration de valence du groupe $Mo-O^2-Mo$ et les fréquences 370 et 285 cm^{-1} aux vibrations de déformation.

Cette interprétation peut être étayée par les observations suivantes:

- Quand l'atome de silicium du tétraèdre central est remplacé par un atome de phosphore, les fréquences ne varient pratiquement pas, ce qui est conforme au modèle de Keggin où les liaisons $M-O^2$ ne varient pas quand on passe de SiWH à PWH (39).

- $W-O^2$ = 1,93 Å dans PWH d'après Linnet (38) et $W-O^2$ = 1,85 Å dans $P_2W_{18}H$ d'après Dawson (29). On doit donc s'attendre à une faible augmentation des fréquences correspondantes, ce qui est effectivement vérifié.

- Le passage de l'acide au sel ne modifie pas la position des bandes: les liaisons $M-O^2$ ne sont pas concernées par la substitution proton-cation alcalin.

Toutes ces observations nous permettent d'effectuer l'attribution suivante:

	X = Si	X = P
$Mo-O^2$	875 cm^{-1}	880 cm^{-1}
$W-O^2$	880 cm^{-1}	885 cm^{-1}

I.1.4.d - Liaisons $M-O^3$.

Les oxygènes O^3 sont communs à 2 octaèdres MO_6 liés par une arête. La longueur de la liaison $W-O^3$ est de 1,97 Å (38),

l'angle M-O-M est voisin de 90°. Ce type d'hybridation de l'oxygène n'existe pas dans l'oxyde de tungstène WO_3, pas plus que dans l'oxyde de molybdène MoO_3.

On peut penser que la fréquence à 770 cm^{-1} correspond à la liaison $W-O^3$ ou plutôt au petit cycle $W-O^3-W$ représenté figure 7 pour les raisons suivantes: la longueur de $W-O^3$ est intermédiaire entre celle de $W-O^1$ (2,29 Å) et de $W-O^2$ (1,93 Å).

La longueur $W-O^3$ est de 2 Å pour l'acide $P_2W_{18}H$, donc légèrement plus grande,on observe en effet un abaissement de fréquence, ν $W-O^3$ passe de 805 cm^{-1} pour PWH à 770 cm^{-1} pour $P_2W_{18}H$.

La nature et la charge du tétraèdre central XO_4, conformément aux hypothèses de Keggin sur la répartition des charges, influent grandement sur la déformation de l'octaèdre MO_6 et la longueur de la liaison $W-O^3$, dont la fréquence de vibration croît quand X passe de Si à P.

Le passage de l'acide au sel n'a que peu d'influence sur les liaisons $M-O^3$. Nous attribuerons donc les fréquences suivantes:

	X = Si	X = P
Mo - O^3	775 cm^{-1}	795 cm^{-1}
W - O^3	770 cm^{-1}	805 cm^{-1}

I.4.4.e - Fréquences de vibration du tétraèdre XO_4.

Quelques remarques préliminaires peuvent guider notre attribution:

a) Les vibrations, correspondant au tétraèdre SiO_4 doivent

disparaître lors de la décomposition de l'acide silicomolybdique; en effet il est peu probable que les tétraèdres SiO_4 restent ainsi isolés, ils doivent s'associer pour former des "micro-cristallites" de silice.

b) l'étude structurale de Keggin (6) montre que l'atome X est au centre d'un tétraèdre non déformé. Le groupe de site est T_d et le groupe spatial O_h, donc, seules les vibrations ν_3 et ν_4 du tétraèdre XO_4 sont actives en I.R. Elles doivent être attendues aux fréquences suivantes (40):

	SiO_4	PO_4
ν_3	956 cm^{-1}	1017 cm^{-1}
ν_4	527 cm^{-1}	567 cm^{-1}

c) Les vibrations ν_3 et ν_4 ne doivent subir aucune modification quand on passe de l'acide au sel.

d) Les liaisons $X-O^1$ ont sensiblement la même longueur dans les acides 1/12 et 2/18, donc ν_3 et ν_4 doivent peu varier de l'un à l'autre.

Les vibrations suivantes satisfont ces conditions:

	SiMoH	SiWH	PMoH	PWH
ν_3	985 cm^{-1}	1005 cm^{-1}	1080 cm^{-1}	1150 cm^{-1}
ν_4	540 cm^{-1}	540 cm^{-1}	510 cm^{-1}	525 cm^{-1}

I.4.4.f - Vibration "caractéristique" de la structure de Keggin.

Une bande reste à attribuer dans le domaine des vibrations de valence. Elle est particulièrement intense, (l'une des plus intenses du spectre) et bien résolue. Elle disparaît à la décomposition, donc elle traduit certainement les vibrations de

groupes de liaisons caractéristiques de l'anion.

De plus elle est sensible à la nature de l'atome central X du tétraèdre; or nous savons que le paramètre de la maille cristalline croît quand on passe de Si à P (7) et que le volume de l'anion croît dans le même sens.

Elle diminue fortement en intensité et légèrement en fréquence quand on passe de l'acide 1/12 à l'acide 2/18 et elle est peu sensible au passage de l'acide au sel.

Sans pouvoir apporter plus de précision à l'attribution nous la considèrerons comme une bande caractéristique de la structure de Keggin. Etant donné le domaine de fréquence dans lequel elle apparaît elle doit correspondre à des liaisons M-O relativement fortes.

Le tableau ci-dessous résume les positions des maxima d'absorption observées de cette bande pour les quatre principaux hétéropolyanions étudiés.

	X = Si	X = Po
M = Mo	910 cm^{-1}	970 cm^{-1}
M = W	915 cm^{-1}	980 cm^{-1}

I.4.4.g - Nous n'avons pas attribué les trois bandes dont les fréquences sont inférieures à 400 cm^{-1}; elles sont situées dans le domaine des vibrations de déformation. Pour l'acide silicomolybdique nous avons les maxima suivants: 370, 335, 285 cm^{-1}.

I.4.4.h - Utilisation de l'attribution des bandes I.R. de l'acide silicomolybdique Oα pour l'étude des acides IIα et IVα et de leur évolution thermique.

La bande de vibration de valence ν_3 du tétraèdre central ainsi que celle due à la vibration de valence des liaisons Mo-O^1 correspondent aux liaisons qui assurent la stabilité de l'anion et disparaissent lors de la décomposition. Leur fréquence croît avec le degré de réduction de l'hétéropolyanion; cet accroissement ne peut correspondre qu'à une augmentation de la force de ces liaisons, ce qui confirme les résultats de l'analyse thermique où nous avons vu que la température de décomposition des acides silicomolybdiques croissait avec le degré de réduction.

L'existence d'un anhydride dans le cas du IVα se traduit en I.R. par les faits suivants:

- Nous n'observons pas le spectre d'un oxyde de molybdène mais un spectre caractéristique dans lequel les bandes des liaisons Mo-O^1 s'affinent et deviennent particulièrement intenses. Ce qui prouve que les liaisons entre le tétraèdre SiO_4 et les octaèdres MoO_6 ne sont pas rompues.
- Les liaisons Mo-O^4 ne sont pas modifiées.
- La fréquence à 865 cm^{-1} "caractéristique" de l'anion, augmente de 25 cm^{-1} et devient 890 cm^{-1}.
- Cependant les bandes attribuées aux liaisons Mo-O^2 et Mo-O^3 disparaissent, tandis que deux nouvelles bandes apparaissent à 465 et 585 cm^{-1}, c'est-à-dire dans le domaine de fréquence

des liaisons entre Mo et oxygène liés à 3 atomes métalliques.

Il semble que ces nouvelles bandes peuvent être attribuées à un changement au niveau des octaèdres MO_6, soit dans leur déformation, soit dans un réarrangement de ceux-ci.

Pour conclure, la comparaison des spectres des acides Oα, IIα et IVα montre que l'influence du degré de réduction n'est vraiment sensible sur les spectres I.R. que pour IVα: nous observons une démultiplication des maxima d'absorption attribuée aux liaisons $M=O^4$ ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption correspondante.

CHAPITRE II

ETUDE DES PRODUITS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DES ACIDES Oα , IIα et IVα

Nous utiliserons les mêmes techniques que pour l'étude des acides: l'analyse thermique différentielle, l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption infra-rouge.

II.1 - Décomposition thermique en atmosphère inerte.

L'analyse thermique différentielle est effectuée sous argon à une vitesse de chauffage de 300°C/h jusqu'à 730°C (température maxima d'utilisation de la tête d'A.T.D.). Les courbes d'A.T.D. sont représentées sur la figure 12.

II.1.1 - Etude des phases obtenues à 730°C.

Nous constatons que dès 680°C apparaît sur le tube laboratoire, au-dessus de la nacelle, un dépôt de paillettes brillantes de couleur blanche légèrement bleutée, et ceci pour les trois acides. L'analyse radiocristallographique indique qu'il s'agit de l'oxyde MoO_3 pur. De plus, à l'extrémité du tube laboratoire se dépose une poudre très fine, blanche bleutée, dont le toucher rappelle le talc .

Il est à noter que la sublimation de l'oxyde de molybdène, obtenu par décomposition de l'acide silicomolybdique, commence à une température nettement plus basse que celle indiquée par

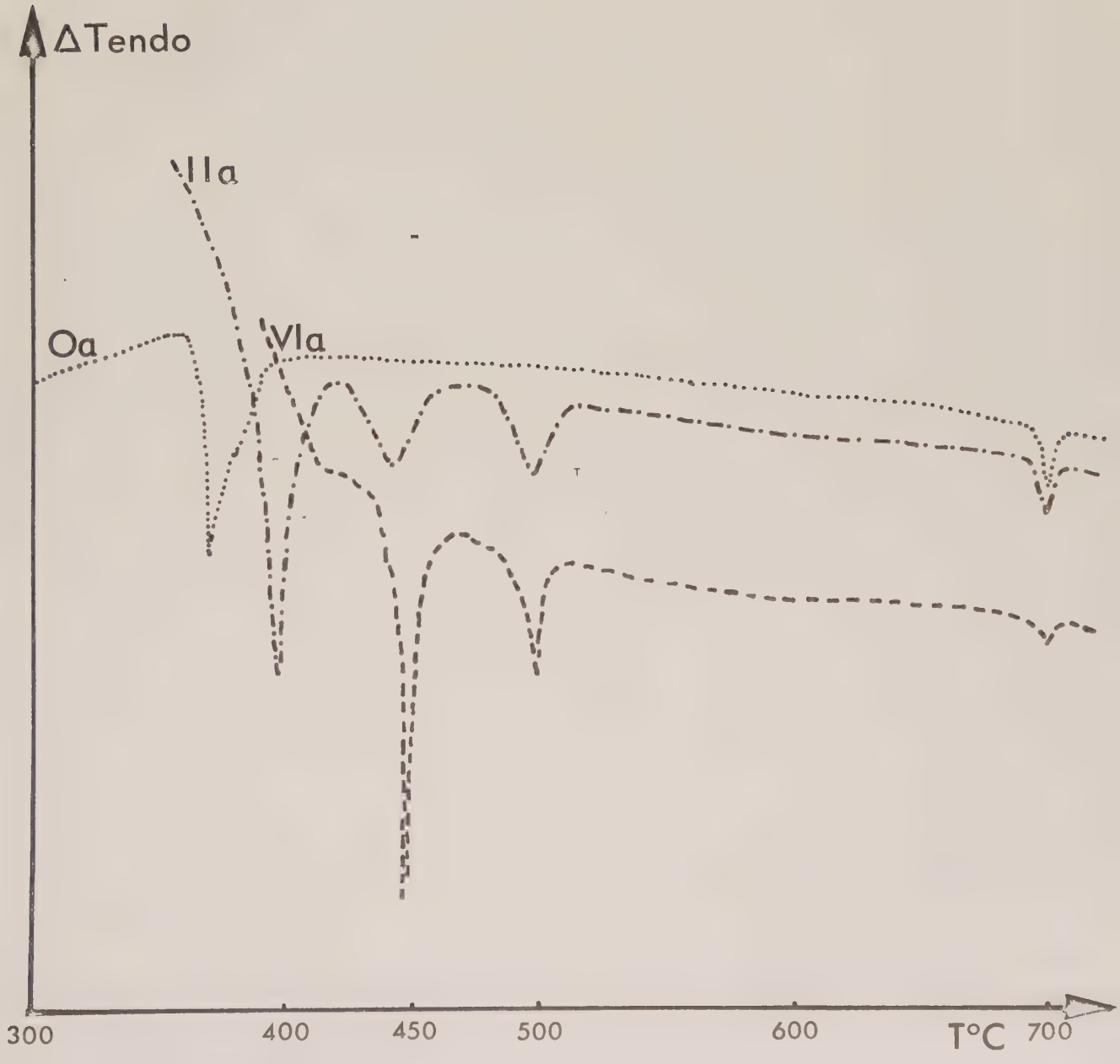


Figure 12 : courbes A.T.D. (de la décomposition des acides jusqu'à 730°C).

Dupuis (780°C)(41) pour le trioxyde de molybdène. J.A. Rashkin et coll.(42) donnent quant à eux une température encore plus basse (640°C) pour le début de la sublimation de MoO_3, obtenu à partir du phosphomolybdate d'ammonium.

L'analyse radiocristallographique des résidus restant dans la nacelle fournit les résultats suivants:

Acides	Oxydes obtenus après maintien de 1h à 730°C	Aspect macroscopique
Oα	MoO_3 pur	petites paillettes blanches
IIα IVα	MoO_3 + Mo_4O_{11}	petites paillettes blanches dans poudre brune foncée

La silice SiO_2 est amorphe vis-à-vis des rayons X car nous ne décelons aucune raie de ses 3 formes cristallines (quartz, cristoballite ou tridymite. De plus les clichés des résidus obtenus montrent clairement qu'à cette température elle n'entre pas dans le réseau de MoO_3 ou de Mo_4O_{11}. Nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur le problème de la silice.

Les équations de décomposition des acides ont été précisées à partir d'expériences dont nous reproduisons ci-dessous un exemple:

2275 mg de IVα hydraté à 6 H_2O sont chauffés, sous débit d'argon, pendant 24 heures à 730°C, dans un four horizontal Adamel. Nous constatons, après refroidissement, un important dépôt dans le tube laboratoire et le poids du résidu, uniformément brun foncé, restant dans la nacelle en quartz est de 1410 mg.

Les rayons X montrent qu'il ne reste plus de MoO_3 dans ce résidu mais seulement du Mo_4O_{11} variété orthorhombique (fig.14). Donc nous pouvons écrire le schéma de décomposition suivant à 730°C:

$$IV\alpha \quad 6\ H_2O \longrightarrow \overset{\nearrow}{10}\ H_2O + SiO_2 + x\ Mo_4O_{11} + y\ \overset{\nearrow}{MoO_3}$$

M 2004 180 60 x . 564 y . 144

Nous en déduisons x = 1,98 et y = 4,04

En opérant de même pour IIα nous obtenons x = 1 et y = 8. Pour Oα il ne se forme pas de Mo_4O_{11}.

Nous pouvons donc écrire les équations suivantes à 730°C:

$$(Si\ Mo_{12}\ O_{40})H_4, xH_2O \longrightarrow (x + 2)\ H_2O + SiO_2 + 12\ MoO_3$$

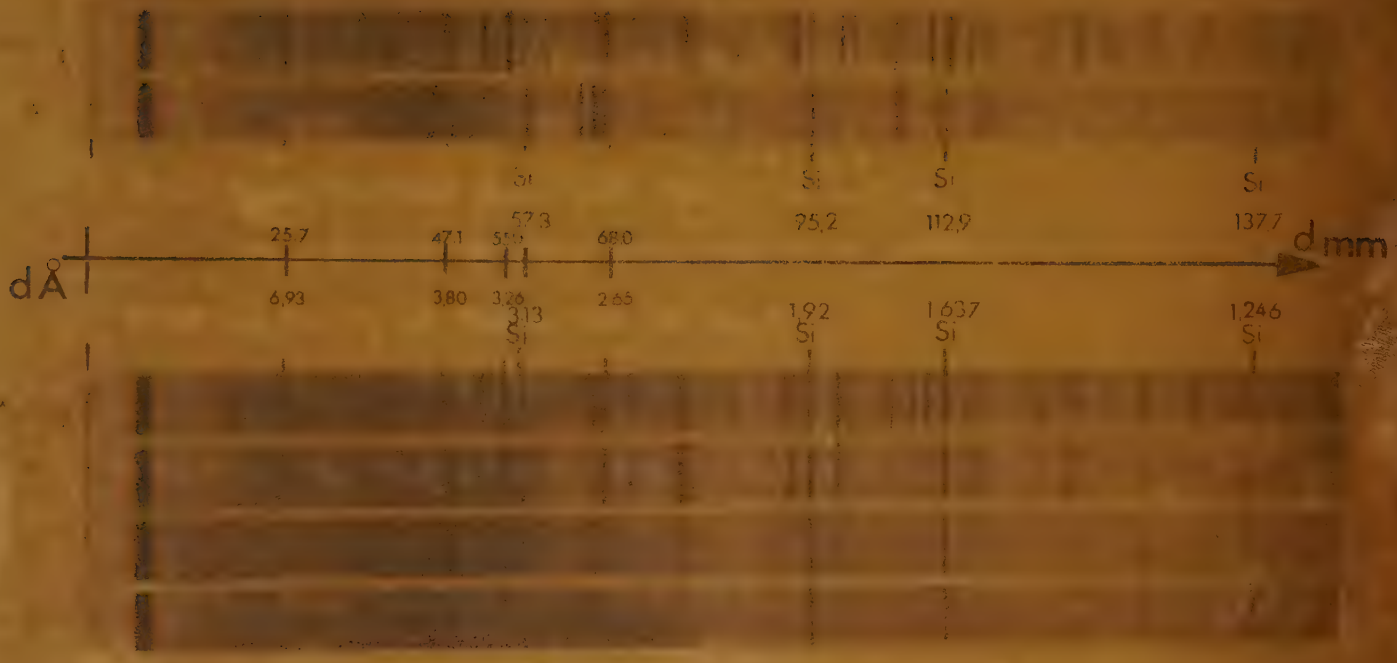
$$(SiMo_{12}\ O_{40})\ H_6, xH_2O \longrightarrow (x + 3)\ H_2O + SiO_2 + Mo_4O_{11} + 8\ MoO_3$$

$$(SiMo_{12}\ O_{40})\ H_8, xH_2O \longrightarrow (x + 4)\ H_2O + SiO_2 + 2\ Mo_4O_{11} + 4\ MoO_3$$

L'analyse radiocristallographique montre que les spectres des résidus, obtenus juste après la décomposition, présentent des différences notables avec ceux de MoO_3 et Mo_4O_{11} (fig.14).

De plus nous observons sur les courbes A.T.D. (fig.12), entre le pic de décomposition et 730°C, deux pics exothermiques à 450 et 500°C pour IIα, un seul à 500°C pour IVα et un pic exothermique à 700-705°C pour Oα et IIα (ce pic n'est pas très visible pour IVα).

Nous avons isolé les phases correspondant à ces différents pics en effectuant des paliers à des températures



A : IVα maintenu 24h à 730°C sous argon

B : (α (30' à 370°C, chauffage rapide)

C : IVα (30' à [illegible]°C, chauffage rapide)

D : IVα (30' à [illegible]°C, chauffage [illegible])

inférieures de 30 à 40°C à celles des maxima des pics exothermiques, suivis de trempes à la température ambiante: un jet d'air comprimé est envoyé sur le tube laboratoire au niveau de la tête d'analyse.

II.1.2 - Etude de l'évolution des produits de décomposition thermique du $O\alpha$.

L'analyse radiocristallographique du résidu, obtenu après un palier de 1 heure à 370°C, montre qu'il est constitué d'une phase unique proche de MoO_3, que nous appellerons φ_A.

Nous voyons sur la courbe A.T.D. du $O\alpha$ (fig.12), entre le pic de décomposition à 370°C (qui correspond à l'apparition de φ_A) et 730°C, un petit pic exothermique à 705°C. Ce pic correspond sans doute à la transformation $\varphi_A \longrightarrow MoO_3$ car, jusqu'à cette température, nous n'avons pas le cliché X caractéristique de MoO_3 ; cependant nous avons vu que dès 680°C on obtenait un dépôt de MoO_3 sur les parois du tube laboratoire. Nous pensons que l'évolution de φ_A vers MoO_3 peut s'effectuer simultanément, soit directement à l'état solide comme le pic exothermique à 707°C l'indique, soit par l'intermédiaire de la sublimation de la phase φ_A qui recristallise sur les parois froides sous la forme la plus stable, c'est-à-dire MoO_3 .

L'examen comparé des clichés RX de φ_A et de MoO_3 (fig.14) montre qu'un certain nombre de raies caractéristiques de MoO_3 n'existe pas dans les spectres de φ_A ou sont très affaiblies.

Le tableau 8 indique les intensités et les distances réticulaires des raies des clichés de poudre (rayonnement $K\alpha$ du cuivre) de MoO_3 "Merck" et de φ_A obtenu à 500°C.

Tableau 8

MoO_3 (Merck)			φ_A	
d Å	Intensité relative	h k l	d Å	Intensité relative
6,93	m	020	6,93	m
3,805	F	110	3,807	F
3,47	m	040	3,47	m
3,44	m	120		
3,26	TF	021	3,26	TF
3,01	f	130	3,01	f⁻ diff
2,704	m	101	2,702	f⁻ diff
2,654	m⁺	111	2,653	m⁺
2,608	Tf	140		
2,528	f	041	2,530	f⁺
2,334	f⁺	131	2,334	f diff
2,311	m⁻	060	2,314	m diff
2,271	f⁺	150	2,274	f⁻ diff
2,131	f	141		
1,981	f⁺	200	1,979	f⁺
1,960	f⁺	061	1,963	f diff
1,848	F	002	1,850	m
1,821	f⁺	230		
1,786	f⁻	022	1,787	f⁻
1,762	Tf⁻	170		
1,756	f⁻	161		
1,733	m	080		
1,720	Tf	240		
1,695	f	221	1,693	f⁻ diff
1,663	m	112	1,662	m⁻
1,631	f⁺ diff	042	1,632	f⁻ diff
1,598	f	171	1,601	f⁻ très diff
1,576	Tf	180	1,575	f⁻ très diff
1,570	f⁻	081		
1,507	Tf diff	260		
1,478	f⁺ diff	251		
1,444	f⁺ diff	062	1,446	f
1,433	f⁺ diff	190	1,435	f⁻

TF: très forte F: forte m: moyenne f: faible Tf: très faible
diff: diffuse.

A partir du seul cliché de poudre, il est difficile d'interpréter l'affaiblissement ou la disparition de cette série de raies et nous n'avons pas pu obtenir de monocristaux suffisamment gros pour une étude cristallographique approfondie sur un cristal unique.

Trois causes, à priori, peuvent être à l'origine de la différence de diagramme de diffraction X entre φ_A et MoO_3:

1) Une réduction partielle, due à l'atmosphère d'argon, qui entraînerait la présence de défauts de type Wadsley (43)(44) c'est-à-dire de fautes de cisaillement, dues à une légère non stoechiométrie. Nous avons cherché à éliminer cette réduction possible en décomposant $O\alpha$ sous débit d'oxygène: même dans ces conditions, à 500°C, nous obtenons φ_A. (Cependant nous devons signaler, lors de la décomposition de $O\alpha$ sous oxygène, qu'entre 370° et 500°C le cliché de diffraction X indique une autre phase, en plus de φ_A. L'identification de celle-ci est en cours d'étude).

2) La présence dans le réseau même de φ_A de la silice.

Cette éventualité a été écartée pour les raisons qui seront évoquées à la fin de ce chapitre, dans un paragraphe consacré à ce problème.

3) L'existence d'un facteur de forme (cristaux petits de formes non isométriques) qui modulerait considérablement la diffusion due à des cristaux de MoO_3.

L'étude infra-rouge peut nous apporter quelques éléments de réponse.

Nous voyons sur la figure 16 les spectres I.R. de MoO_3

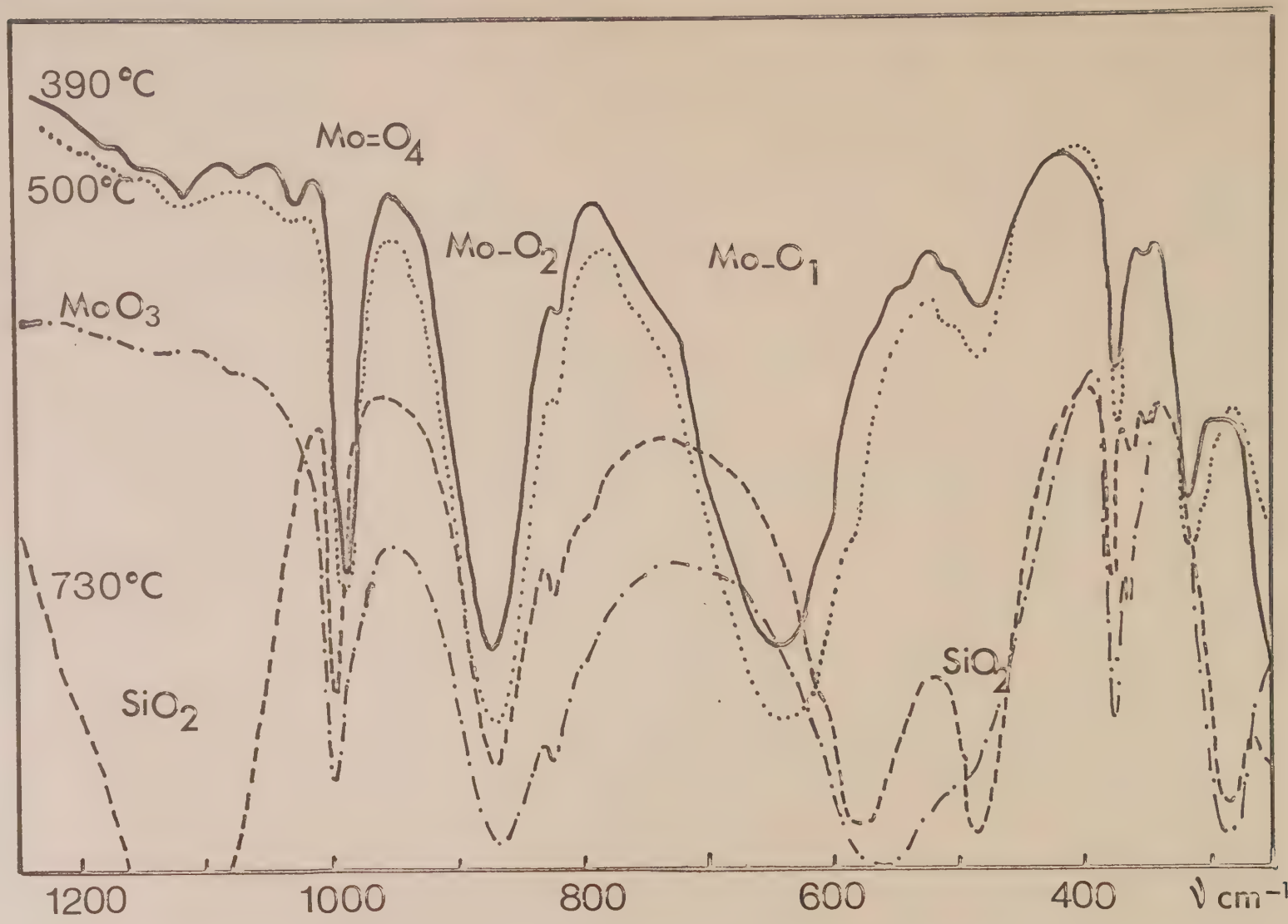


Figure 16 : évolution thermique du spectre IR du Oα sous argon.

Merck et de φ_A. Ils sont très bien résolus (les spectres I.R. des oxydes sont obtenus sur les poudres finement broyées et pastillées dans KBr) et les maxima des bandes d'absorption sont les suivants (à ± 3 cm^{-1}):

	MoO_3	φ_A
Mo = O	998	988
Mo - O^2	865	870
Mo - O'^2	820	815
Mo - O^1	565	642
Mo - O'^1	500	540

L'étude de ces spectres montre d'abord:

1) l'augmentation importante des fréquences correspondant aux liaisons Mo-O^1 et Mo-O'^1, ce qui signifie que ces liaisons sont considérablement plus fortes dans φ_A que dans MoO_3,

2) la fréquence correspondant aux liaisons Mo = O diminue de 10 cm^{-1}, donc cette liaison est plus longue dans φ_A.

Ces deux observations vont dans le sens d'une moindre distorsion des octaèdres MoO_6 de φ_A que de ceux de MoO_3.

Ensuite, en examinant les spectres du $O\alpha$ traité à des vitesses de chauffe assez lente (30°C/h), à des paliers de température compris entre 390 et 730°C, nous pouvons constater l'augmentation de l'intensité relative des bandes à 815, 870 et 540 cm^{-1}. Ceci peut signifier qu'à mesure qu'on élève la température les liaisons O'^2-Mo-O^2 (parallèle à l'axe a) et les liaisons M-O'^1 (parallèle à l'axe b) se forment plus nombreuses c'est-à-dire que le réseau s'organise dans le plan a c (plan du feuillet) et perpendiculairement à celui-ci (plan b c).

Comme les liaisons O^1-Mo - O^1 Mo, qui sont parallèles à l'axe c, sont bien plus fortes dans φ_A que dans MoO_3, on peut supposer que φ_A se distingue de MoO_3 par un développement privilégié des cristaux suivant l'axe c.

Nous pouvons rapprocher tous ces renseignements, donnés par l'étude infra-rouge, du fait que l'examen au microscope optique de φ_A montre de très petits monocristaux ayant l'aspect d'aiguilles très fines.

De plus, Khilborg (31) a indiqué que, dans MoO_3, le molybdène était dans une configuration pseudo tétraédrique (fig.11). Quatre liaisons Mo-O, dont les longueurs varient entre 1,67 et 1,95 Å, forment des tétraèdres reliés par des sommets suivant des chaînes parallèles à l'axe c; ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons Mo-O beaucoup plus longues (2,25 et 2,33 Å). Khilborg précise aussi que les cristaux de MoO_3 croissent habituellement sous forme d'aiguilles dans la direction de l'axe c.

Cependant l'ensemble des observations en R.X et en I.R. ne nous permet guère de retenir exclusivement l'hypothèse du facteur de forme pour justifier l'existence de φ_A. Car, s'il ne s'agissait uniquement que de cela, on comprendrait mal les différences notables observées en infra-rouge. Il est possible qu'un facteur de désordre se superpose au facteur de forme*.

II.1.3 - Etude de l'évolution des phases obtenues par décomposition thermique du IIα et du IVα.

II.1.3.a - Résultats expérimentaux.

1) Résultats de l'analyse thermique différentielle et de la

*"Certains diagrammes obtenus en microdiffraction électronique montrent qu'il sera préférable de poursuivre cette étude avec cette technique plutôt qu'avec la diffraction de rayons X et l'infra-rouge."

diffraction X.

Nous avons cherché à isoler les phases correspondant aux pics exothermiques des courbes A.T.D. (fig.12).

L'analyse radiocristallographique des phases obtenues après une montée en température de 300°C/h et un palier de 30 minutes, à 390°C pour IIα et à 440°C pour IVα (c'est-à-dire à leur température respective de décomposition), nous indique les résultats suivants (fig.17):

- pour IIα nous obtenons un mélange de φ_A et de IIα non décomposé,

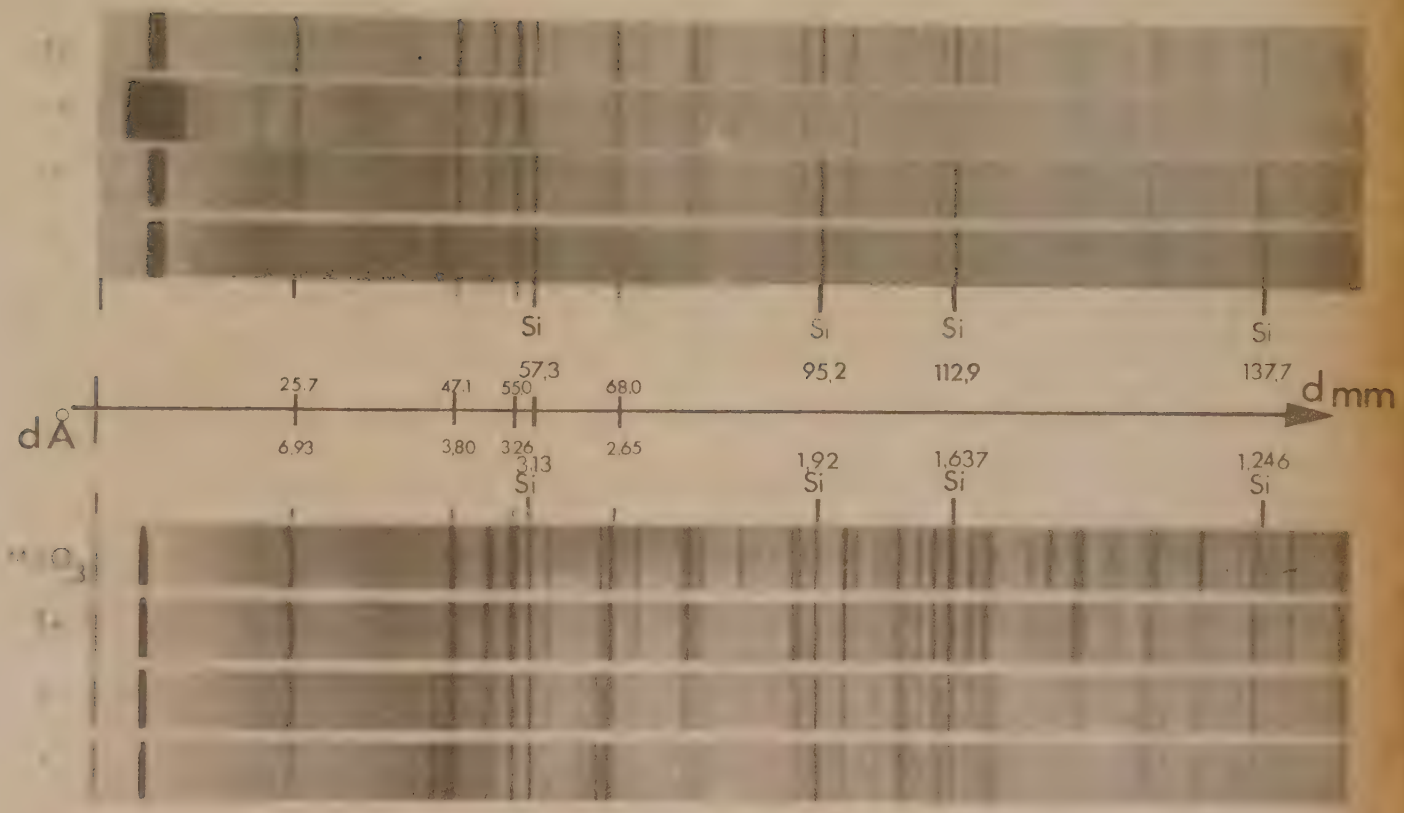
- pour IVα, à la phase φ_A est associée une autre phase, que nous appellerons φ_B, caractérisée par une raie particulière dont la distance réticulaire, indiquée sur la figure 17, est de 4,00 Å.

Si, dans les mêmes conditions expérimentales, nous élevons la température jusqu'à 440°C pour le IIα nous obtenons, comme pour le IVα, un mélange de φ_A et φ_B (fig.17) mais nous pouvons voir que l'intensité relative des raies de φ_B par rapport à φ_A est plus faible pour IIα que pour IVα.

- Les phases isolées après une montée lente en température (5°C/h) et un palier de 12 heures à 400°C sont $\varphi_A + \varphi_B$ pour IIα et IVα. Donc IVα, dans ces conditions, est totalement décomposé. De plus l'analyse thermique différentielle ne donne plus qu'un seul pic exothermique à 450°C, après celui de la décomposition, pour les deux acides traités de cette façon.

- Les diagrammes de diffraction de rayons X des composés obtenus après ce pic (fig.17) montrent un mélange de φ_A, et d'une autre phase φ'_B qui possède un système de raies dont

FIGURE 17



A : IIα (30' à 390°C , chauffage rapide)
B : IIα (30' à 440°C " ")
C : IVα (30' à 440°C " ")
D : IIα (30' à 500°C " ")
E : IVα (30' à 500°C " ")

les distances réticulaires et les intensités relatives sont données dans le tableau 9. (Ces distances ont été calculées avec précision en prenant le silicium comme étalon interne).

Ces diagrammes sont les mêmes que ceux des composés obtenus juste après le pic exothermique à 500°C pour la montée en température de 300°C/h.

2) Etude Infra-rouge des phases φ_B et φ'_B.

La spectroscopie Infra-rouge nous apporte des renseignements complémentaires sur la structure de ces phases.

Pour un échantillon composé de φ_A et de φ_B, en plus des bandes dues à φ_A, nous décelons la présence des fréquences des groupes vibrationnels caractéristiques de l'oxyde Mo_4O_{11}.

De même, pour les échantillons contenant la phase φ'_B, nous observons les mêmes fréquences, mais les bandes s'affinent et leur intensité augmente par rapport à celle de φ_B.

Nous donnons sur la figure 19 les spectres de Mo_4O_{11} pur, de $\varphi_A + \varphi_B$ et de $\varphi_A + \varphi'_B$.

Les bandes d'absorption dont le maximum est à 945 cm^{-1} et à 590 cm^{-1} sont, parmi les bandes caractéristiques du Mo_4O_{11}, celles dont les maxima d'absorptions sont bien distincts de ceux du trioxyde de molybdène ou de ceux de φ_A, de sorte qu'elles permettent de suivre l'évolution de φ_B et de φ'_B mélangé avec φ_A. Sans doute ces bandes de vibration sont-elles dues aux tétraèdres MoO_4. En effet Magnéli (45) a montré que dans Mo_4O_{11} un molybdène sur quatre était tétracoordiné.

Tableau 9

Mo_4O_{11} variété orthorhombique (d'après Magneli)			φ'_B	
d Å	intensité relative	h k l	d Å	intensité relative
12,3	30	200		
5,19	10	301		
4,53	25	401		
4,24	45	011	4,23	moyenne
4,00	100	211	4,02	Forte diffuse
3,95	65	501		
3,75	95	311		
3,48	85	411 601		
3,33	10	102		
3,26	20	610		
3,11	15	302		
2,787	50	212	2,799	moyenne diffuse
2,771	15	502		
2,722	60	020	2,730	Forte
2,700	45	312		
2,663	70	810 220	2,67	Forte
2,593	30	602		
2,473	10	221 512		
2,423	12	702		
2,225	30	521 103 10.1.0	2,242	très faible
2,297	15	203	2,216	extrêmement f.
2,146	35	621		
1,975	90	10.0.2		
1,941	45	522		
1,877	40	622		
1,852	35	11.0.2		
1,810	30	722		
1,784	35	713		
1,750	10	131		
1,730	10	231		
1,726	50	123		
1,716	40	13.1.1 331 223		
1,666	15	11.2.1		
1,648	70	913		
1,612	30	14.1.1		
1,583	45	232 12.2.1		

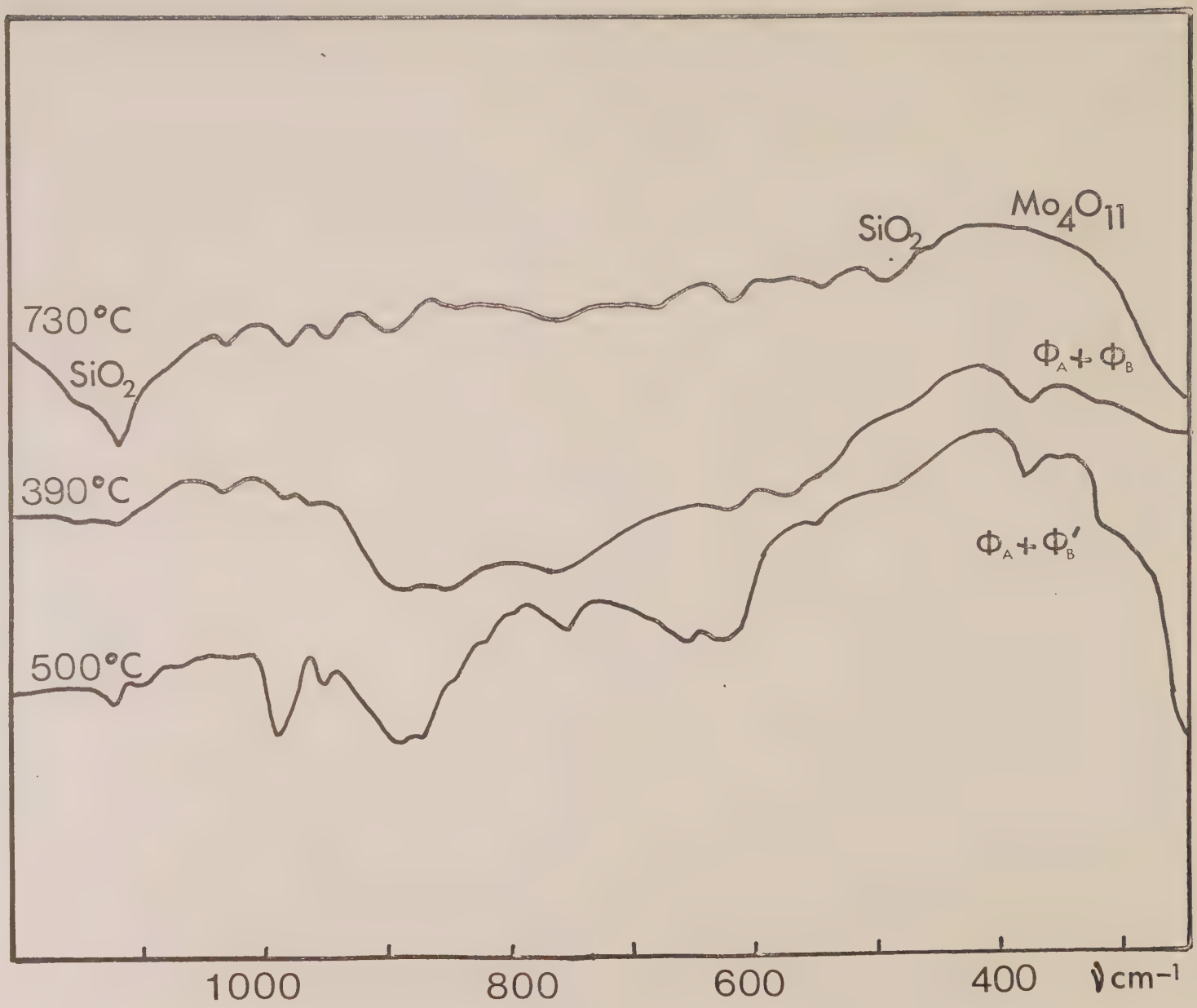


Figure 19 : évolution thermique du spectre I.R. de l'oxyde IVα.

II.I.3.b. - Interprétation des résultats.

L'ensemble de ces résultats nous permet d'attribuer le petit pic exothermique à 450°C à la formation de φ_B. Pour IVα, celle-ci se produisant à la même température, le pic est masqué par l'important pic de décomposition de l'anhydride. Le petit pic exothermique à 500°C correspond donc à la formation de φ'_B.

Nous avons indiqué sur le tableau 9 les distances réticulaires et les intensités relatives des raies de diffraction X des phases φ_B et φ'_B, ainsi que celles de la variété orthorhombique de Mo_4O_{11} qui leur correspondent.

Il nous faut remarquer que dans la phase φ'_B on peut observer sur le diagramme de poudre deux raies d'extrêmement faible intensité, l'une située à 3,59 Å, l'autre à 3,42 Å. Ces deux raies sont dues à l'apparition, à cette température, d'une faible quantité de la variété monoclinique η de Mo_4O_{11}, variété dont les deux raies les plus intenses du diagramme de poudre sont les raies 6 0 $\bar{1}$ à 3,60 Å et 4 1 1 à 3,40 Å. Cette phase est obtenue par Khilborg (45) entre 500 et 600°C, et elle n'est pas stable à plus haute température, ce qui explique sa disparition quand on chauffe φ'_B au-delà de 600°C.

D'autre part les spectres I.R. montrent:

1) que φ_B possède déjà les groupes vibrationnels de Mo_4O_{11}

2) que les fréquences correspondantes sont les mêmes dans φ'_B, mais les bandes sont plus affinées et leur intensité plus grande, ce qui d'après Tarte (28) signifie que φ'_B est à un stade plus avancé d'organisation.

Toutes ces données suggèrent que la formation de Mo_4O_{11}, à partir de la décomposition des acides silicomolybdiques réduits, se fait en plusieurs étapes.

Le fait que φ_B possède déjà les groupes vibrationnels du Mo_4O_{11} n'implique pas l'identité du réseau de φ_B avec celui de Mo_4O_{11}, mais montre que le type d'organisation est proche de celui de Mo_4O_{11} et se fait dès la décomposition, le nombre réduit de raies correspondant à une organisation à courte distance.

La formation du Mo_4O_{11} se fait donc en trois étapes, les deux premières avec effet thermique à 450°C (φ_B), et à 500°C (φ'_B), la dernière en même temps que le passage de φ_A en MoO_3 aux environs de 700°C et la sublimation de ce dernier à cette température permet d'obtenir Mo_4O_{11} exempt de MoO_3.

II.2 - Décomposition thermique sous vide.

II.2.1 - Conditions expérimentales.

Les acides Oα, IIα et IVα sont traités sous un vide de 10^{-5} Torr à des vitesses de chauffage variant entre 3 et 25°C/h, suivies d'un isotherme final de 12 ou 24 heures. Les prises d'essai sont de l'ordre de 2000 mg.

II.2.2 - Résultats expérimentaux.

Dans tous les cas nous obtenons des résultats analogues.

Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent que la phase φ_A reste inchangée par rapport à celle obtenue sous argon. Les raies de φ_B et φ'_B sont par contre plus diffuses bien que leurs distances réticulaires soient les mêmes.

Les spectres infra-rouge présentent des bandes plus larges que pour les composés obtenus sous argon, surtout celles correspondant aux groupes vibrationnels de Mo_4O_{11} (fig.21); cependant même la phase φ_A semble affectée par le traitement sous vide, bien que ce ne soit pas visible aux rayons X.

Une étude R.P.E. est actuellement en cours pour étudier le problème des oxygènes mobiles.

Les résultats des premières expériences indiquent que:

1) Oα, IIα, IVα décomposés sous vide présentent tous les trois le même spectre R.P.E. qui est caractéristique de la présence de molybdène pentavalent.

2) Mo_4O_{11} traité sous vide dans les mêmes conditions possède une conductivité de type métallique et ne présente aucun signal R.P.E.; ce diamagnétisme implique donc que le molybdène y soit présent uniquement à la valence VI et IV. Ainsi le molybdène pentavalent n'apparaît que dans la phase φ_A. Donc le traitement sous vide n'a pas le même effet sur φ_A et sur φ'_B, bien qu'il se traduise dans les deux cas, en infra-rouge, par l'élargissement des bandes d'absorption: pour φ_A cela est dû au départ d'atomes d'oxygène superficiels, tandis que la phase φ'_B n'est pas réduite par le traitement sous vide, mais celui-ci gêne son organisation.

II.3 - Rôle de la silice.

Le pourcentage en poids de la silice par rapport aux oxydes de molybdène est de l'ordre de 3,8% pour les trois acides décomposés. De plus, quand nous séparons par distillation

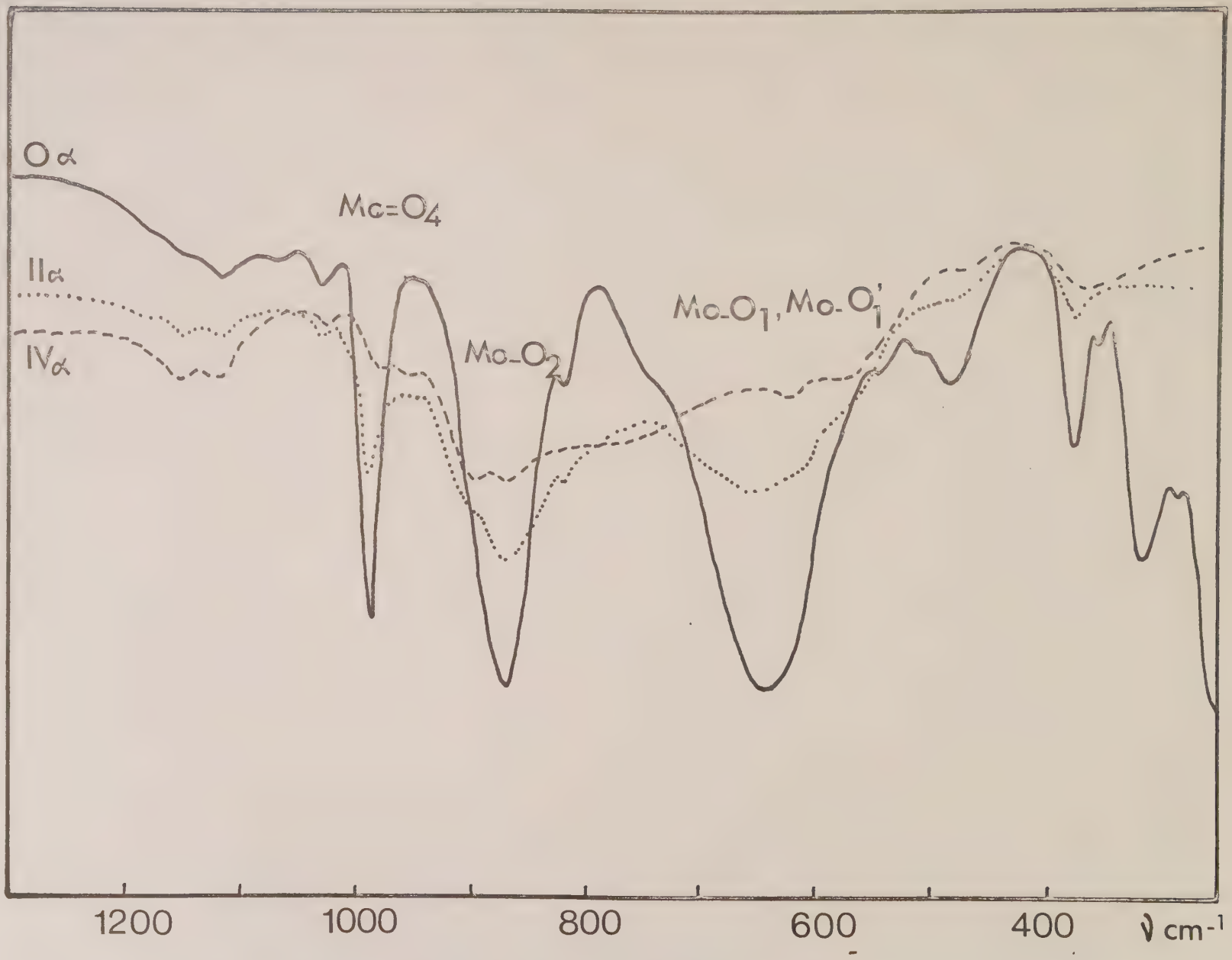


Figure 21 : spectre I.R. des acides silicomolybdiques décomposés sous argon à la température de décomposition.

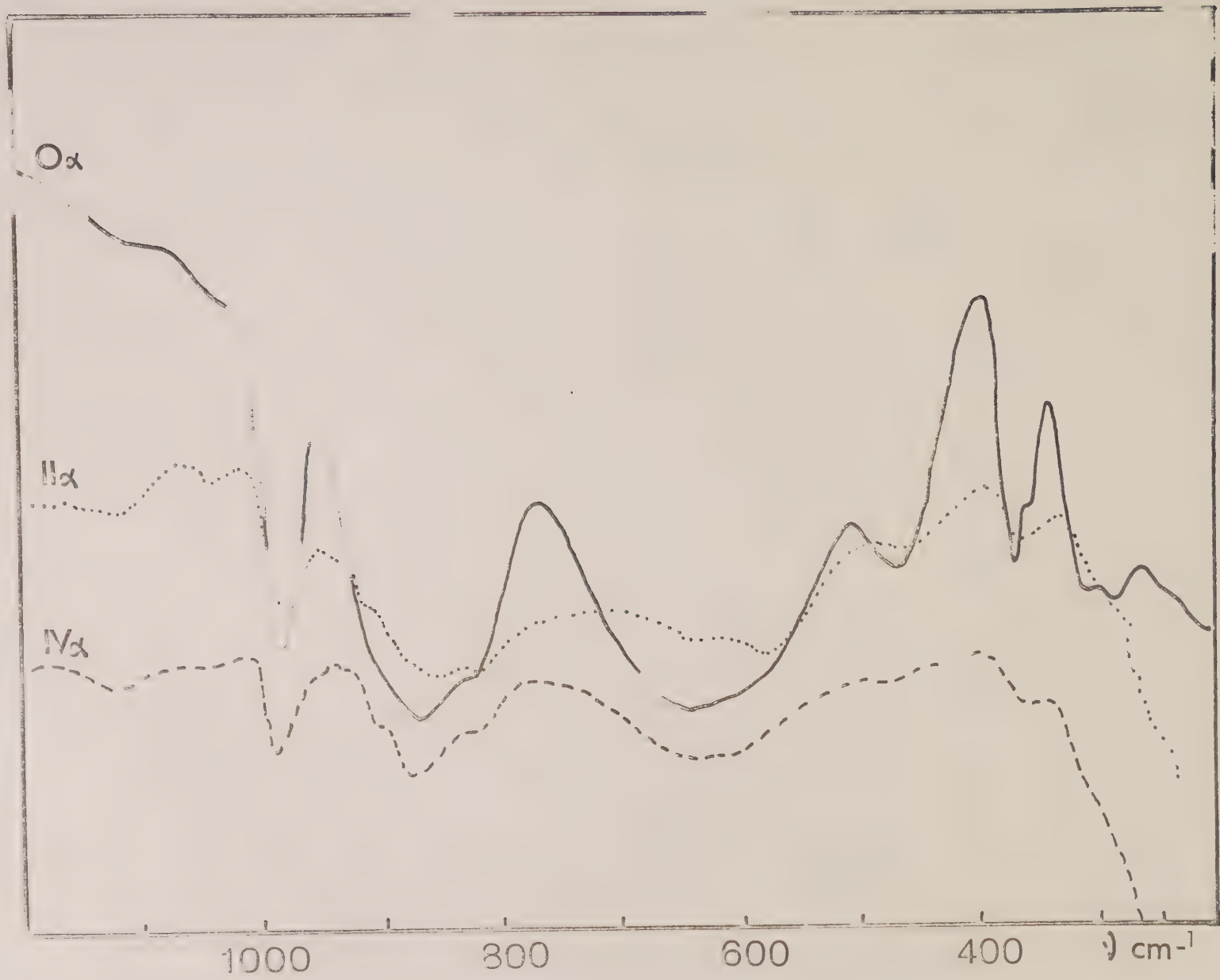


Figure 21 bis : spectres I.R des acides silicomolybdiques décomposés sous 10^{-5} torr à la température de décomposition.

du MoO_3, le Mo_4O_{11} de ce dernier(par chauffage prolongé du IIα à 730°C) la silice restant dans la nacelle représente 10% en poids; dans tous les cas, nous ne pouvons pas déceler sa présence aux rayons X. Par conséquent nous pouvons admettre qu'elle se trouve dans un état amorphe, si elle n'est pas incluse dans les réseaux des oxydes de molybdène. En effet nous ne pensons pas qu'il faille retenir cette dernière hypothèse, pour les raisons suivantes:

1) à 730°C les diagrammes de diffraction X de MoO_3 et de Mo_4O_{11}, obtenus à partir des acides, ne sont pas altérés.

2) en décomposant du paramolybdate d'ammonium dans les mêmes conditions que pour Oα nous obtenons une phase que l'analyse cristallographique et infra-rouge nous révèle très semblable à φ_A.

3) un mélange homogène de silice amorphe et de MoO_3, traité à diverses températures de 500°C à 800°C, sous oxygène ou sous argon, conduit à des échantillons dont les clichés de rayons X montrent du MoO_3 n'ayant subi aucune altération.

4) Les spectres I.R. des produits de décomposition des acides indiquent que, dès la décomposition, apparaissent les bandes caractéristiques de la silice à 1130 cm^{-1} et à 485 cm^{-1}: elles correspondent aux vibrations ν_3 et ν_4 du tétraèdre SiO_4 (Nakamoto (40)).(L'intensité de ces bandes, par rapport aux oxydes de molybdène, augmente considérablement dans les échantillons chauffés à 730°C pendant plusieurs heures).

Le tétraèdre SiO_4 isolé n'absorbe jamais autour de 1100 cm^{-1} et le déplacement spectral observé indique, d'après

Tarte (28), une condensation des tétraèdres SiO_4 en une structure tridimensionnelle à très courte distance, qu'il décrit comme étant de la silice fortement désordonnée; d'après cet auteur cette structure microcristalline n'est pas décelable aux rayons X.

CHAPITRE III

MESURES DE LA SURFACE SPECIFIQUE DES PRODUITS DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES ACIDES Oα, IIα et IVα

La connaissance de la surface spécifique des catalyseurs solides, dans l'étude des réactions de catalyse hétérogène, est très importante: en effet il est évident que le nombre de molécules réagissant par unité de temps, au cours d'une réaction se produisant à la surface d'une masse de contact, est fonction de l'étendue que celle-ci offre aux réactifs.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer la surface spécifique des solides: l'adsorption physique des gaz est l'une des plus utilisées.

III.1 - Méthode expérimentale.

III.1.1 - Principe de la mesure.

Les mesures de surface sont effectuées sur un sorptomètre Perkin-Elmer 212. La technique de mesure utilisée est celle du flux continu, dont le procédé a été décrit par Nilsen et Eggersten (46). Cette méthode est basée sur la même théorie B.E.T. et les calculs utilisent l'équation B.E.T., bien que la technique de mesure soit entièrement différente.

La méthode dite du flux continu est comparable à une mesure de chromatographie en phase gazeuse dans laquelle la phase stationnaire est l'échantillon dont nous voulons mesurer la surface et la phase mobile un mélange connu d'absorbat

convenable et d'un gaz inerte, servant de gaz vecteur. La composition du mélange varie avant et après passage sur l'échantillon refroidi à l'azote liquide; cette variation est mesurée à l'aide d'un catharomètre. L'adsorption physique se traduit par un pic très étalé tandis qu'à la désorption, beaucoup plus rapide, correspond un pic beaucoup plus symétrique, dont l'aire est mesurée avec plus de précision. Par comparaison de celle-ci avec l'aire d'un pic d'étalonnage, obtenu par injection d'un volume connu d'absorbat, on peut effectuer des mesures quantitatives.

Nous avons mis au point un montage (fig.22) nous permettant de déshydrater, in situ, les échantillons dans la cellule de mesure, à des vitesses de chauffage variant entre 3°C et 50°C par heure, sous un vide de 10^{-5} torr . Les durées d'isotherme sont de 12 ou de 24 heures. Ce dispositif permet d'éviter toute rentrée d'air sur l'échantillon lors de la mise sous courant d'hélium; car il a été montré que la présence d'impuretés chimisorbées modifiait l'adsorption physique d'un gaz sur le solide.

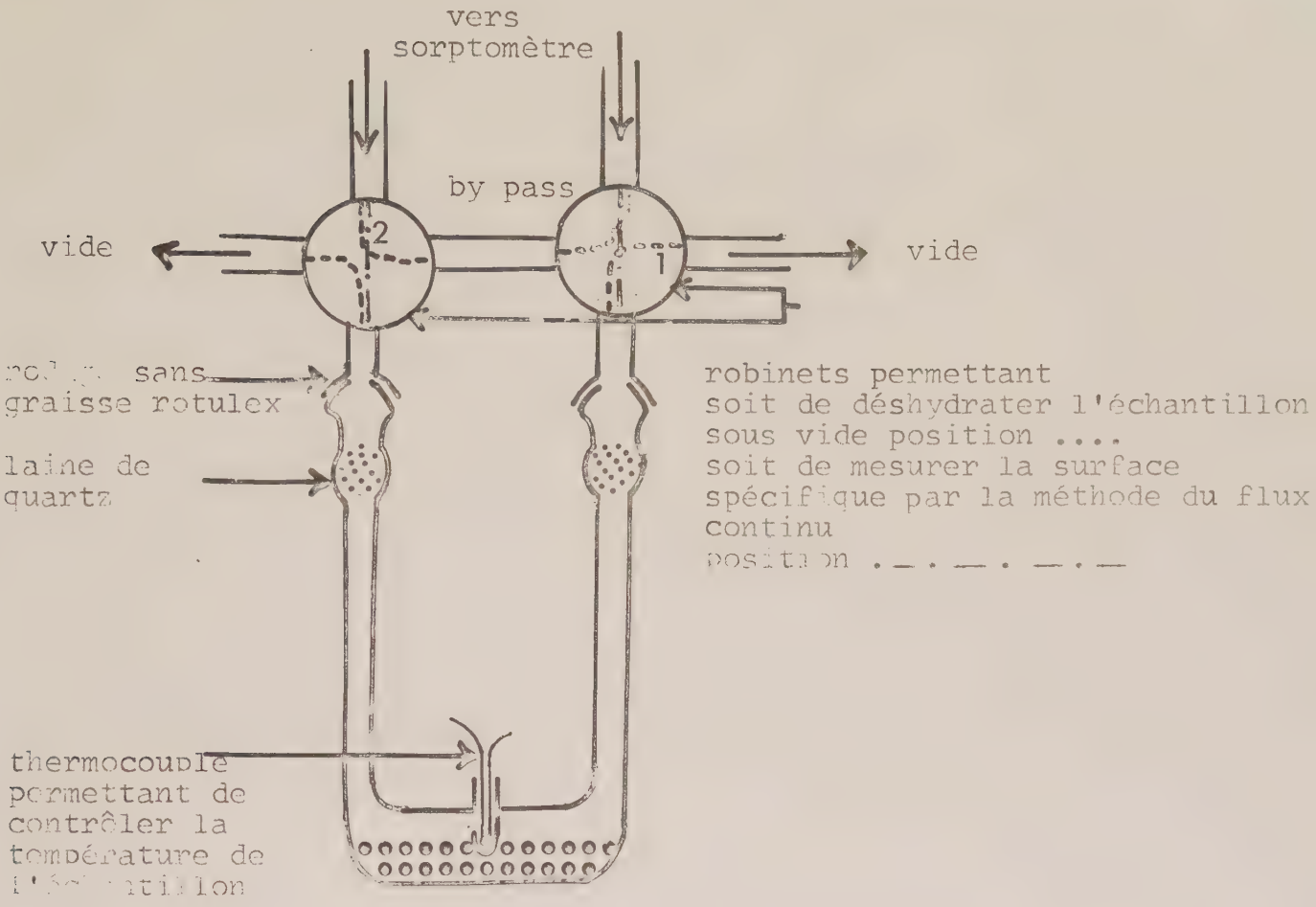
III.1.2 - Principe du calcul de la surface spécifique. Equation B.E.T.

Le calcul de la surface spécifique est effectué à l'aide de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom d'équation B.E.T. (47). L'isotherme, lorsque le nombre de couches adsorbées peut être illimité, est décrit par l'équation:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\,\frac{P}{P_o}$$

V = volume adsorbé à la pression P

Fig.22 - Cellule de mesure de la surface spécifique adaptable sur le sorptomètre Perkin Elmer



V_m = volume adsorbé en couche unimoléculaire

P_o = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorption

c = constante proportionnelle à exp. $\left(\frac{E_I - E_L}{RT}\right)$

E_I = chaleur d'adsorption de l'absorbat dans la première couche

E_L = chaleur de liquéfaction de l'adsorbat

T = température absolue de l'azote liquide

La valeur de V_m se déduit de la pente α de la droite obtenue en portant $\frac{P}{V(P_o-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_o}$, β étant l'ordonnée à l'origine de cette droite: $V_m = \frac{1}{\alpha+\beta}$

La détermination de V_m permet de calculer la surface spécifique S.

$$S = \frac{\sigma V_m N}{V_N}$$

N = nombre d'Avogadro

V_N = volume molaire de l'adsorbat

σ = aire occupée par une molécule d'adsorbat à l'état adsorbé

Cependant la précision des résultats obtenus varie notablement en fonction de divers facteurs, tels que la nature de l'adsorbant, celle de l'adsorbat et le domaine des pressions relatives $\frac{P}{P_o}$ utilisées.

III.1.3 - Choix du domaine des pressions relatives utilisées.

Les courbes obtenues en portant $\frac{P}{V(P_o-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_o}$ sont linéaires dans un domaine limite de pressions relatives, le plus souvent entre $\frac{P}{P_o} = 0,05$ et $\frac{P}{P_o} = 0,35$; cependant il a été signalé de nombreux cas pour lesquels ce domaine de validité était notablement différent (48).

Dans de nombreux cas une légère courbure de la transformée linéaire est constatée au voisinage de $\frac{P}{P_o} = 0,2$. Il ressort de nombreux travaux (49)(50), que, pour déterminer une valeur précise de la surface spécifique d'un solide, il est nécessaire de construire la transformée linéaire dans un domaine de pressions relatives comprenant la valeur $\left(\frac{P}{P_o}\right)_m$ correspondant au recouvrement par une couche unimoléculaire; ce qui se traduit dans l'équation B.E.T. par $\frac{V}{V_m} = 1$ donc $\left(\frac{P}{P_o}\right)_m = \frac{\sqrt{c}-1}{c-1}$.

Nous avons constaté une rupture de pente pour des valeurs de $\frac{P}{P_o}$ comprises entre 0,2 et 0,25, et toutes les droites dont la pente nous a permis de calculer la surface spécifique des oxydes ont été tracées pour des $\frac{P}{P_o}$ variant entre 0,1 et 0,20.

III.1.4 - Choix de l'adsorbat.

L'azote est l'adsorbat le plus utilisé. Cependant il a été montré que l'azote peut être partiellement chimisorbé par certains catalyseurs (51)(52).

Nous avons constaté que le volume d'azote adsorbé peut rester constant ou même diminuer quand on augmente $\frac{P}{P_o}$. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante: dans la méthode du flux continu on mesure un volume adsorbé (ou plutôt désorbé) pour un $\frac{P}{P_o}$ donné et l'on recommence les mesures pour divers $\frac{P}{P_o}$. Si une certaine quantité d'azote n'est pas désorbée pour le premier $\frac{P}{P_o}$ le volume adsorbé pour des $\frac{P}{P_o}$ plus grands pourra rester constant ou même être plus petit. Cette désorption incomplète de l'azote serait due à des phénomènes de capillarité dans les pores du solide.

Des mesures de surface parallèles par la méthode B.E.T. classique, utilisant l'azote comme adsorbat, ont été effectuées sur quatre de nos échantillons * . Elles ont montré que l'équilibre pour le premier $\frac{P}{P_o}$ était long à atteindre (environ 15 minutes), ce qui laisse supposer la présence de pores dans le solide.

C'est pourquoi nous avons utilisé l'argon comme adsorbat.

Au voisinage de l'établissement d'une couche unimoléculaire, de nombreux travaux ont montré que la valeur de P_o, pression de vapeur saturante de l'argon pour une température inférieure à celle de son point de fusion, devra être prise comme égale à celle de la tension de vapeur de l'argon liquide surfondu à cette température c'est-à-dire 229 mm de Hg.

III.1.5 - Choix de l'aire occupée par la molécule d'argon à l'état adsorbé.

B. Imelik et ses coll. ont montré que l'entassement des atomes d'argon à l'état adsorbé était très sensible à la nature chimique de l'adsorbant aussi bien qu'à sa texture (53). Nous avons choisi la valeur de 13,8 $\mathring{A}^2$ comme aire de la molécule d'argon à l'état liquide.

III.2 - Résultats expérimentaux.

III.2.1 - Influence de la vitesse de chauffage sur la valeur de la surface spécifique.

Pour un palier de 12 heures à 400°C, sous un vide de 10^{-5} torr, nous avons les résultats suivants:

* Nous remercions vivement Mme Briend-Faure, du laboratoire de Chimie générale de l'Université Paris VI, pour ces mesures.

Vitesse de chauffage en °C/heure		3	6	12	25	50
Surface spécifique en $m^2 g^{-1}$	Oα	10	11,9 9,8*	12,3	10,2	8
	IIα	11,8 10,5*	12	11,9 10,9*	10,3	9,8
	IVα	9,8 9,4*	10,5	9,2	7,3	7,3

* valeurs des surfaces obtenues par la méthode B.E.T. volumétrique.

III.2.2 - Influence de la température de l'isotherme de traitement sur la valeur de la surface spécifique.

Pour une vitesse de chauffage de 25°C/h et sous un vide de 10^{-5} torr nous avons les résultats suivants: (les surfaces sont exprimées en $m^2 g^{-1}$).

Température de l'isotherme	400°C	460°C	540°C
Oα	10,2	9,6	6,7
Température de l'isotherme	400°C	475°C	580°C
IIα	10,3	8,1	5
Température de l'isotherme	400°C	500°C	570°C
IVα	7,3	7	1,6
MoO_3	2		

III.2.3 - Surface spécifique des acides, décomposés sous débit d'argon, puis dégazés sous vide de 10^{-5} torr à 200°C pendant 12 heures.

Le tableau ci-dessous donne les conditions de traitement sous débit d'argon et les surfaces spécifiques correspondantes en $m^2.g^{-1}$.

Vitesse de chauffage	5°C/h	5°C/h	30°C/h
Température de l'isotherme	390°C	500°C	500°C
Oα	14,3	8,8	8
IIα	10,1	7,6	8,2
IVα	6,2	5,3	4,1

III.3 - Discussion des résultats.

Les résultats exposés dans les tableaux ci-dessus montrent tout d'abord que les valeurs des surfaces spécifiques obtenues par la méthode du flux continu sont légèrement supérieures à celles obtenues par la méthode du B.E.T.. Cette différence, assez constante, peut être due à la valeur prise pour la surface de la molécule d'argon à l'état adsorbée qui serait trop forte.

De toute façon, une assez grande imprécision est liée à la mesure des surfaces spécifiques et c'est surtout la comparaison de celle-ci, en fonction des différents traitements,

qui est intéressante.

- Nous pouvons constater que les oxydes de molybdène, résultant de la décomposition des acides Oα, IIα et IVα, ont une surface spécifique de l'ordre de 10 $m^2 g^{-1}$ qui est cinq fois plus grande que celle de MoO_3 Merck traité dans les mêmes conditions.

- Nous voyons que la nature du traitement thermique n'influe que relativement peu sur la valeur de la surface spécifique, si ce n'est une légère baisse de celle-ci pour les vitesses de chauffage supérieures à 12°C par heure, dans le cas des produits traités sous vide. Par contre la vitesse de chauffage n'agit pas du tout pour les échantillons traités sous argon. Cette dernière observation peut être reliée au fait que, quelle que soit la vitesse de déshydratation, les composés déshydratés sous argon sont bien cristallisés alors que l'analyse radiocristallographique et infra-rouge a montré que les oxydes obtenus sous vide étaient moins bien organisés.

- La surface spécifique diminue quand la température de l'isotherme de traitement augmente, en particulier dans le cas des acides déshydratés sous vide. Elle est maximale à la température de décomposition. L'importance de la variation semble dépendre du degré de réduction, elle croît dans le sens Oα , IIα , IVα. Nous pouvons formuler les mêmes remarques pour les échantillons traités sous argon.

Cette diminution de la surface spécifique est sans doute due à l'organisation du réseau cristallin en fonction de la température comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

- La comparaison des surfaces spécifiques obtenues sous vide

et sous argon, toutes choses égales par ailleurs, montre que la préparation sous vide est surtout avantageuse, du point de vue surface spécifique , pour le IVα, sans doute parce que la phase "Mo_4O_{11}" est moins bien organisée dès la décomposition.

- Nous pouvons aussi constater que si la surface spécifique du IIα est peu différente de celle du Oα, elle est nettement inférieure pour le IVα.

Comme la préparation est la même pour IIα et IVα (précipitation par HCl concentré, alors que Oα est précipité de sa solution par $HClO_4$ pur) nous pensons que la phase "Mo_4O_{11}" est responsable de cette diminution quand elle est en quantité importante.

Dans la suite de ce travail, les tests catalytiques seront effectués sur des échantillons déshydratés sous vide de 10^{-5} torr, dans les conditions d'obtention de la plus grande surface spécifique.

CHAPITRE IV

REACTIVITE DES OXYDES OBTENUS PAR DECOMPOSITION DES ACIDES Oα, IIα et IVα DANS LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Les catalyseurs dont le principal composant est l'oxyde de molybdène font l'objet de nombreuses études théoriques et de très nombreux brevets sont pris concernant leur utilisation en catalyse industrielle. La bibliographie des Chemical Abstracts donne , seulement pour les 10 premiers mois de 1972, 35 publications et 29 brevets sur ce sujet. Ces catalyseurs sont surtout des mélanges d'oxydes souvent sous forme de molybdates (cobalt, bismuth, fer)(54); quelques-uns des brevets signalent explicitement l'emploi d'hétéropolyacides (acide phospho et silicomolybdique) mais les températures d'utilisation signalées sont telles qu'en fait ce sont des mélanges d'oxydes de molybdène et de P_2O_5 ou de SiO_2. Tous ces catalyseurs ont comme caractère commun d'être utilisés dans l'oxydation des oléfines: oxydation du propylène, oxydation de l'acroléine, amino-oxydation du propylène pour la fabrication de l'acrylonitrile, déshydrogénation oxydante du butène-1 en butadiène etc.

Si l'emploi d'hétéropolyacides fait l'objet de nombreux brevets et de quelques publications, très peu d'études théoriques ont été réalisées sur la nature et le mécanisme de leur réactivité catalytique,et aucun test catalytique n'a été réalisé sur

les hétéropolyacides réduits.

L'étude des acides silicomolybdiques nous permet de prévoir, à priori, deux types d'utilisation catalytique:

1°) Ces acides peuvent être obtenus anhydres à 200°C; ils contiennent de 4 à 8 protons par molécule, ce sont des acides solides exceptionnels de ce point de vue. Ils sont donc susceptibles d'être utilisés comme catalyseurs dans les réactions où les centres actifs sont les protons H^+, soit en catalyse homogène, soit en catalyse hétérogène: réactions d'isomérisation, de déshydratation ou de polymérisation.

2°) Nous avons vu que les oxydes de molybdène sont utilisés comme catalyseurs d'oxydation en catalyse hétérogène.

La plupart des travaux fondamentaux indiquent que cette activité catalytique peut en partie s'expliquer par la possibilité du molybdène de passer de la valence 6 à la valence 5 ou 4. Des études récentes ont montré l'existence de molybdène pentavalent sur ces catalyseurs (55 à 59).

Nous avons tout d'abord pensé obtenir, en décomposant les acides silicomolybdiques réduits, des oxydes de molybdène, soit sous forme de l'oxyde hypothétique Mo_2O_5, soit sous forme de MoO_3 non stoechiométrique dans lequel la concentration en molybdène pentavalent serait connu.

La première partie de ce travail a montré qu'il n'en était rien et que nous obtenions un mélange des oxydes Mo_4O_{11} et MoO_3 présentant un certain nombre de défauts. De plus, quelques mesures R.P.E.* ont montré que c'était la phase φ_A, proche

* Les mesures R.P.E. sur les oxydes ont été effectuées à l'Institut de Catalyse à Villeurbanne par Monsieur Vedrines que nous remercions vivement.

de MoO_3, obtenue par traitement sous argon ou sous vide, qui était porteuse des sites Mo^V. Tout cela nous a amené à envisager l'étude de la réactivité de ces oxydes sous l'angle des problèmes d'oxydo-réduction.

Afin de connaître le comportement de ces masses de contact, nous avons choisi, comme réaction test, l'oxydation de l'oxyde de carbone, réaction simple très utilisée pour l'étude des catalyseurs comme TiO_2, ZnO , NiO, servant à connaître mieux ces solides sur le plan de la réactivité catalytique (dans le but de les utiliser ensuite comme catalyseurs d'oxydation d'intérêt industriel).

Qu'apporte cette réaction à la connaissance du solide ? Elle a été étudiée en présence de nombreux oxydes métalliques particulièrement par l'équipe du Professeur Teichner à Lyon et un certain nombre de conclusions générales concernant les mécanismes de réaction possibles ont été données (60)(61)(62).

- La réaction peut avoir lieu en phase adsorbée, sans aucune intervention du solide catalyseur: ce type de mécanisme intervient en général à une température inférieure à 150°C.

- A plus haute température, l'oxyde de carbone tend à réagir avec l'oxygène du solide pour donner du gaz carbonique; un mécanisme d'oxydo-réduction cyclique de la surface intervient alors.

Il a été montré par Trifiro et coll. (63) que le trioxyde de molybdène n'était pas actif dans la réaction d'oxydation de

l'oxyde de carbone aux températures inférieures à 350°C. Donc nous pouvons envisager à priori un mécanisme d'oxydo-réduction, et l'étude cinétique de la réaction devrait nous permettre de mieux connaître la nature et le rôle des défauts de structure superficiels constituant les sites actifs.

IV.1 - Dispositif expérimental.

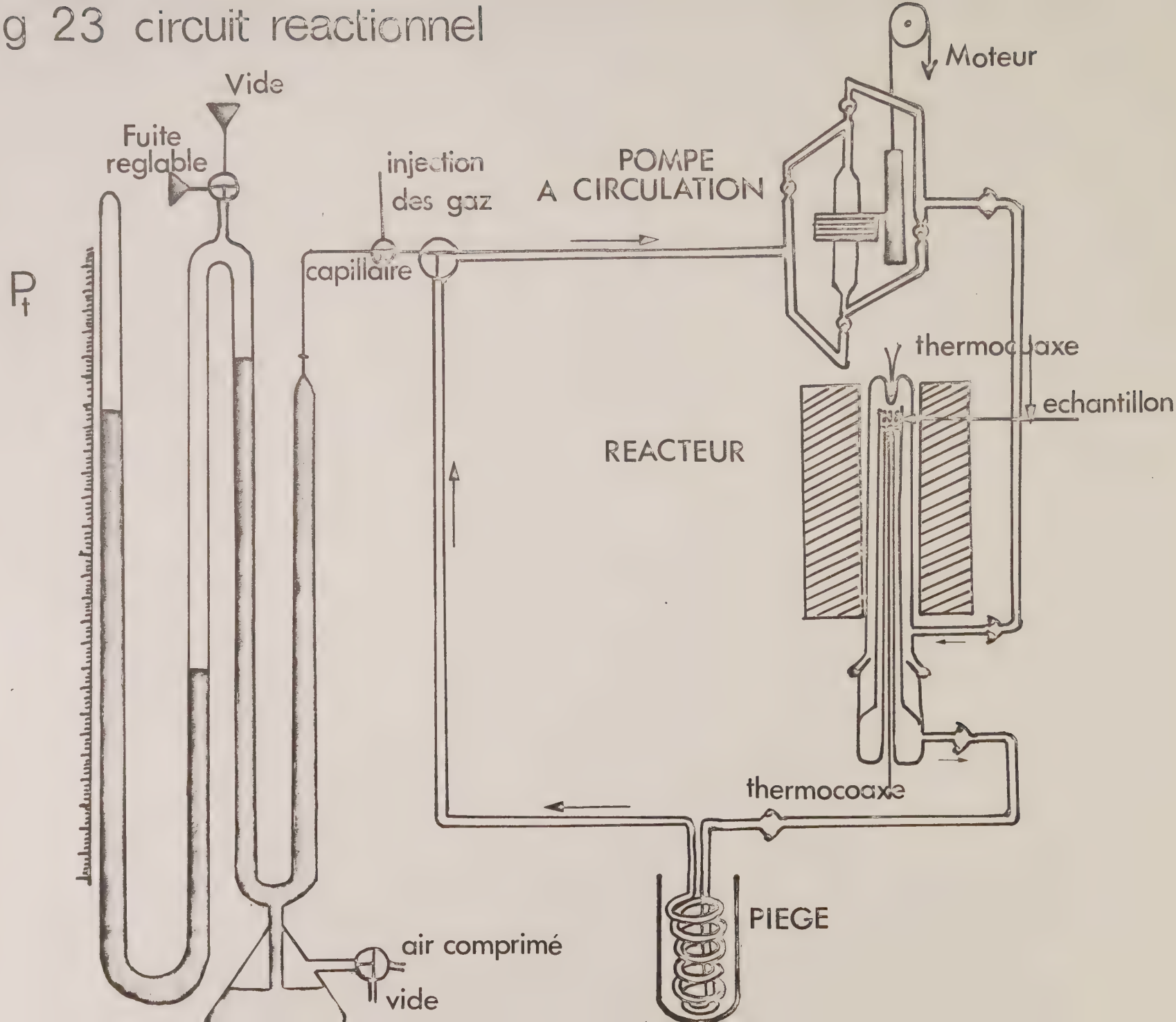
Celui-ci utilise le principe du lit traversé, dans un système à volume constant. L'ensemble de l'appareillage utilisé se compose de trois parties:

IV.1.1 - Circuit réactionnel et mesure des pressions.

Il est représenté sur la figure 23. Tout le montage est en verre pyrex. Les jonctions pompe - réacteur - piège sont faites avec des "rotulex" à joints en téflon, qui permettent de tenir un vide primaire statique de plus de 24 heures. Ainsi le circuit réactionnel n'utilise qu'un seul robinet à graisse: celui d'introduction des gaz.

La circulation des gaz est assurée par une pompe en verre et les gaz, après un préchauffage sur une longueur de 15 cm, circulent à travers l'échantillon déposé sur le verre fritté du réacteur. Nous utilisons 500 mg de catalyseur et le volume du circuit réactionnel est de 215 cm^3. Le doigt froid baigne dans l'azote liquide afin de piéger le CO_2 qui se forme. Quand nous opérons sous excès d'oxygène, c'est-à-dire à une pression partielle d'oxygène supérieure à 160 Torrs, nous remplaçons alors l'azote liquide par du méthyl cyclohexane à sa température

Fig 23 circuit reactionnel



de solidification. Dans ce cas les mesures de pression sont faites quand la température du piège est à -123°C.

Afin d'opérer dans une zone de température homogène et de vérifier si la cinétique de la réaction n'est pas limitée par les problèmes de diffusion des gaz, le réacteur est conçu de façon que deux thermocouples permettent de lire la température du catalyseur, l'un au-dessus de l'échantillon et l'autre au-dessous. Le four est réglé de manière à ce que la différence de température entre le haut et le bas de l'échantillon soit inférieure à 1°C.

La pression totale du mélange stoechiométrique $CO + \frac{1}{2} O_2$ est d'environ 125 Torrs dans les conditions de la réaction, ce qui correspond environ à 12.10^{-4} mole de CO et à 6.10^{-4} mole de O_2 dans le circuit réactionnel. La mesure de pression est effectuée à l'aide d'un manomètre à mercure différentiel. Le circuit réactionnel peut être mis en communication avec celui-ci par l'intermédiaire d'un tube capillaire, dont le volume représente 1% du volume du circuit réactionnel.

IV.1.2 - Système d'introduction des gaz.

A l'aide du dispositif décrit sur la figure 24, nous introduisons dans le circuit réactionnel un nombre connu de moles de CO et de O_2. La durée d'introduction des gaz est de 1 minute environ; ils sont introduits dans le circuit réactionnel en condition de fonctionnement, c'est-à-dire réacteur à température choisie, pompe en marche et piège baignant dans l'azote liquide.

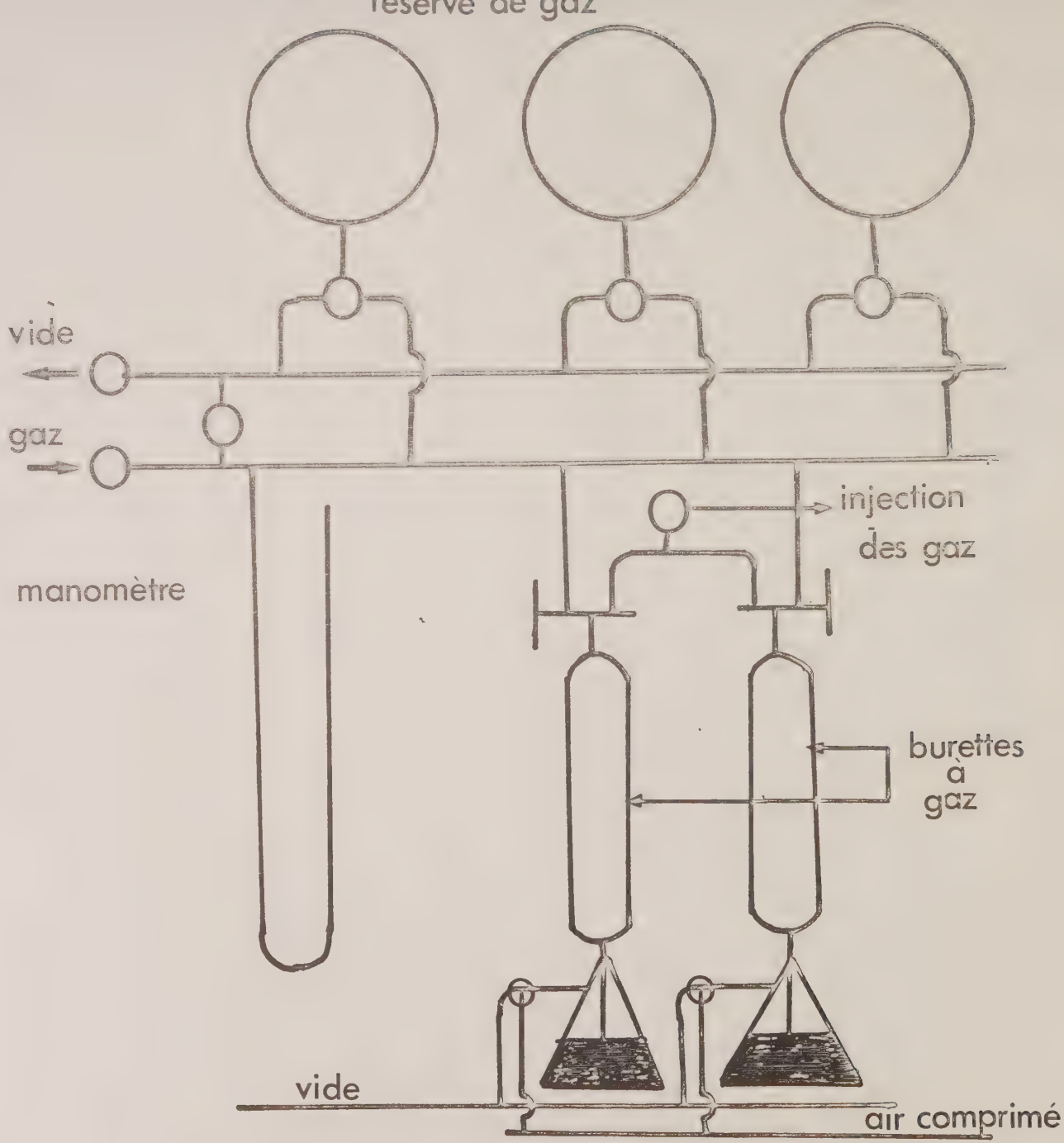


Figure 24 : mélangeur de gaz

IV.1.3 - Groupe de pompage.

Dans cet appareillage, le vide est obtenu par une pompe primaire à deux étages "SOGEV" qui permet d'obtenir un vide de 5.10^{-4} Torr .

IV.1.4 - Masses de contact utilisées.

Dans l'étude qui va suivre, les masses de contact utilisées sont celles obtenues par décomposition thermique des acides $O\alpha$, $II\alpha$ et $IV\alpha$, dans le montage décrit au chapitre précédent. Les conditions de décomposition sont celles qui ont permis d'obtenir la plus grande surface spécifique, respectivement 12, 12 et 10,5 $m^2 g^{-1}$ (vide de 10^{-5} Torr , vitesse de chauffage 6°C/heure, isotherme de 12 heures à 400°C). Pour simplifier nous appellerons ces masses de contact par le nom des acides desquels elles sont issues.

IV.2 - Technique de l'étude cinétique de la réaction.

La réaction d'oxydation est suivie par la mesure de la diminution de la pression totale P en fonction du temps. Comme le CO_2 est piégé au fur et à mesure de sa formation, le taux de transformation α du nombre de moles d'oxyde de carbone transformées en gaz carbonique est directement donné par l'expression:

$$\alpha\% = \frac{P_0 - P}{P} \times 100$$

P_0 = pression totale initiale.

P = pression totale au temps t.

En portant α en fonction du temps nous pouvons comparer

les cinétiques obtenues dans des conditions différentes.

La connaissance de la vitesse de réaction $v = -\frac{dP}{dt}$ permet de calculer l'ordre global de la réaction.

Pour un mélange stoechiométrique nous avons:

$$-\frac{dP}{dt} = K.P^n$$

Cette équation intégrée s'écrit:

$$\frac{1}{1-n} P^{1-n} = -K.t + \text{constante}$$

au temps $t = 0 \quad P = P_0$ donc constante $= \frac{1}{1-n} P_0^{1-n}$

D'où $\frac{1}{1-n}\left(P_0^{1-n} - P^{1-n}\right) = K.t$

K est la constante de vitesse obtenue au facteur (1-n) près, à partir de la droite obtenue en portant $(P_0^{1-n} - P^{1-n})$ en fonction du temps.

Les valeurs de K ainsi calculées seront rapportées au m^2 de surface active du catalyseur. Cette surface spécifique étant celle du catalyseur neuf, traité sous vide.

L'énergie apparente d'activation E_a est calculée à partir de l'équation d'Arrhénius.

$$K = A\exp\left(-E_a/RT\right)$$

$$\log \frac{K_1}{K_2} = \frac{0,434}{R} E_a \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

K_1 et K_2 étant les constantes de vitesse calculées aux températures T_1 et T_2.

IV.3 - Cinétique de la réaction effectuée à partir du mélange stoechiométrique $CO + \frac{1}{2} O_2$.

IV.3.1 - Résultats expérimentaux et évaluation du taux de réaction α.

La pression initiale P_0 est de 125 Torrs dans les conditions expérimentales.

Aucune élévation de la température du catalyseur n'est observée lors de l'introduction des réactifs dans le circuit réactionnel.

En fin de chaque réaction, la quantité de CO_2 piégé est mesurée et la comparaison de celle-ci avec le taux de transformation α, calculé comme indiqué plus haut, nous montre une différence notable dans le cas des oxydes IIα et IVα. Celle-ci provient du fait que la variation de pression observée est la somme de la diminution due à l'oxydation de CO et de celle due à l'oxydation de la phase "Mo_4O_{11}". En effet, les spectres I.R. et R.X des catalyseurs après réaction sont identiques pour Oα, IIα et IVα. Ils sont tous les trois semblables à Oα avant réaction. La phase Φ'_B a bien été oxydée en Φ_A par l'oxygène du mélange stoechiométrique. De plus ces catalyseurs, après réaction, présentent la même couleur bleu clair.

Si nous traitons les oxydes IIα et IVα sous oxygène pur, à la pression partielle de l'oxygène dans le mélange $CO + \frac{1}{2} O_2$ et à 400°C, l'isobare est obtenu au bout d'une demi-heure.

Donc, au cours de la réaction d'oxydation de CO, la diminution de la pression totale observée durant la première demi-heure est due à la superposition d'au moins deux réactions: l'oxydation de Mo_4O_{11} et l'oxydation catalytique de l'oxyde de

carbone; il est difficile de connaître le rôle respectif joué par la phase φ_A initiale et la phase "Mo_4O_{11}" dans cette dernière réaction car "Mo_4O_{11}" est oxydé irréversiblement en φ_A.

Les taux de réaction α sont calculés à partir des mesures de pression totale P, corrigées de la diminution ΔP due à la fixation d'une partie de l'oxygène par Mo_4O_{11}. Ce ΔP est évalué à partir du taux de réaction obtenu en comparant le nombre de moles de CO_2 effectivement formées au nombre de moles de CO introduites.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur les courbes $\alpha = f(t)$ pour $O\alpha$, $II\alpha$ et $IV\alpha$ (figures 25, 26 et 27). Ces courbes donnent des transformées linéaires satisfaisantes si la loi d'ordre global 1 est appliquée à la cinétique des réactions effectuées à 400°C et à 500°C (figures 28 et 29). Les constantes de vitesse et les énergies d'activation calculées en Kcal/mole sont représentées sur le tableau ci-dessous

Catalyseurs	$O\alpha$	$II\alpha$	$IV\alpha$
θ°C	406°C	395°C	390°C
K en $mn^{-1}m^{-2}$	$1,92.10^{-4}$	$1,30.10^{-4}$	$1,27.10^{-4}$
ordre de réaction	1	1	1
θ°C	502°C	500°C	498°C
K en $mn^{-1}m^{-2}$	$5,02.10^{-4}$	$2,8.10^{-4}$	$2,7.10^{-4}$
ordre de réaction	1	1	1
Energie d'activation apparente en Kcal/mole	10,9	7,5	7,5

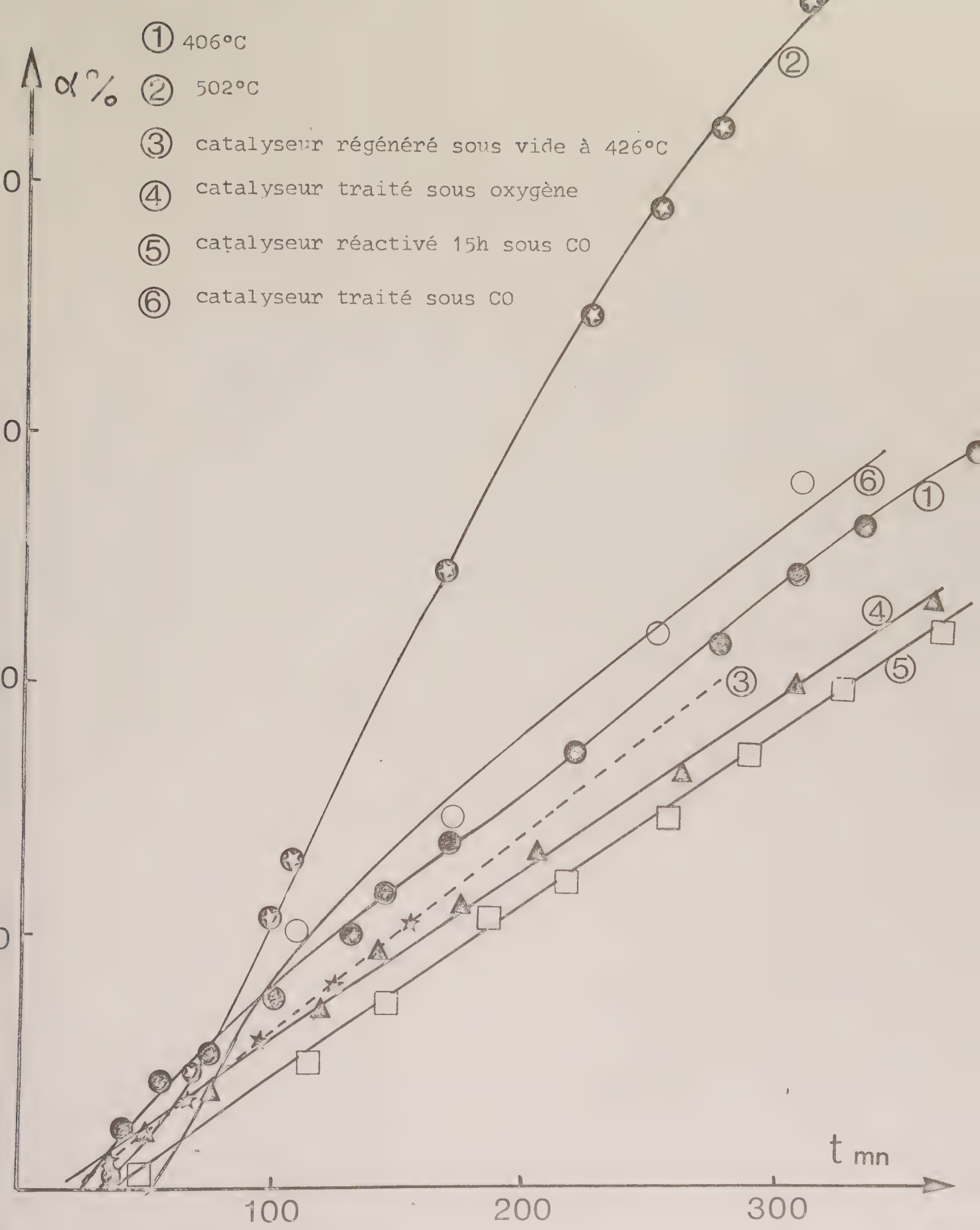


Figure 25 : $\alpha = f(t)$ pour la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$ catalysée par $O\alpha$.

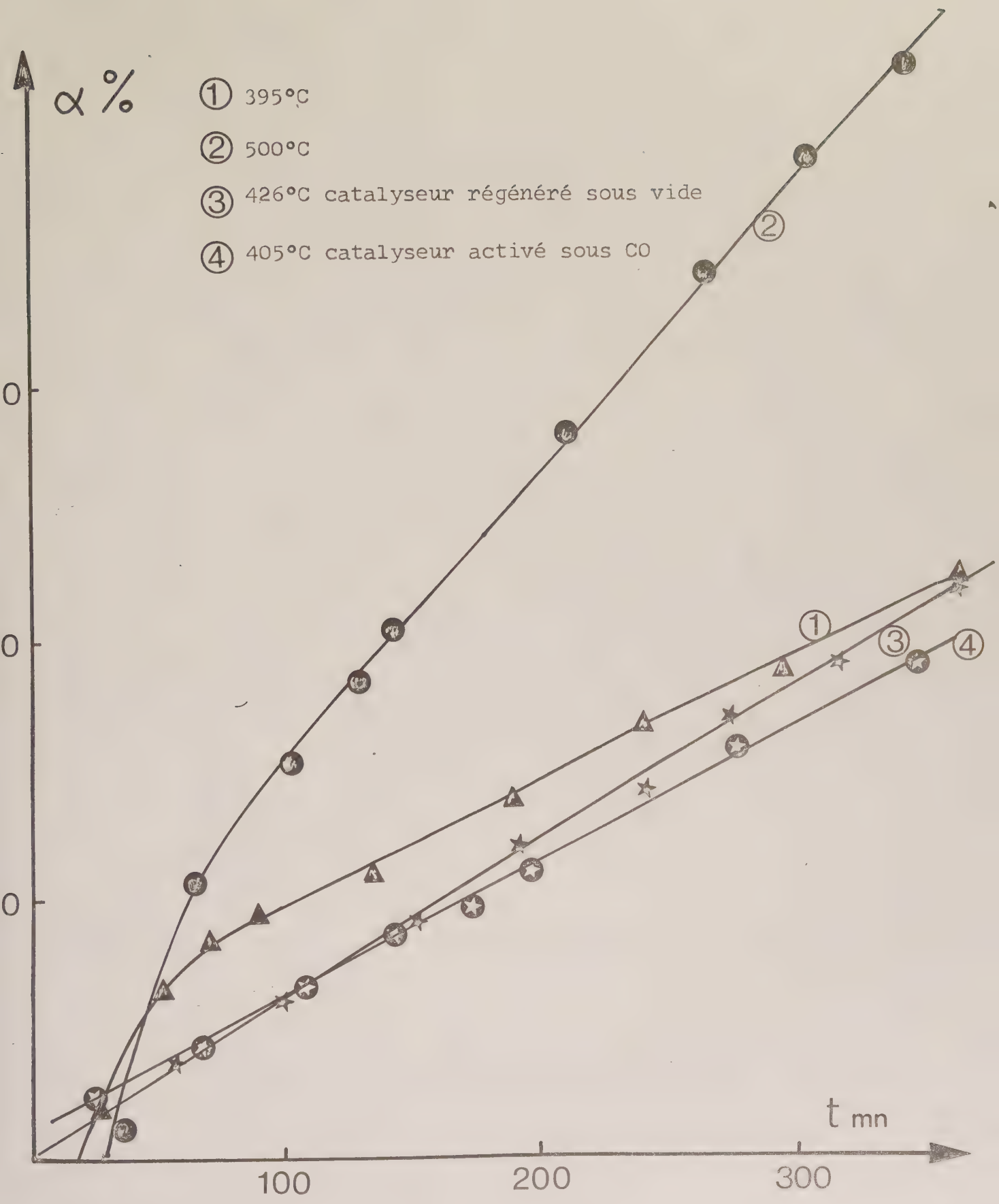


Figure 26 : $\alpha = f(t)$ pour la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$ effectuée sur IIα.

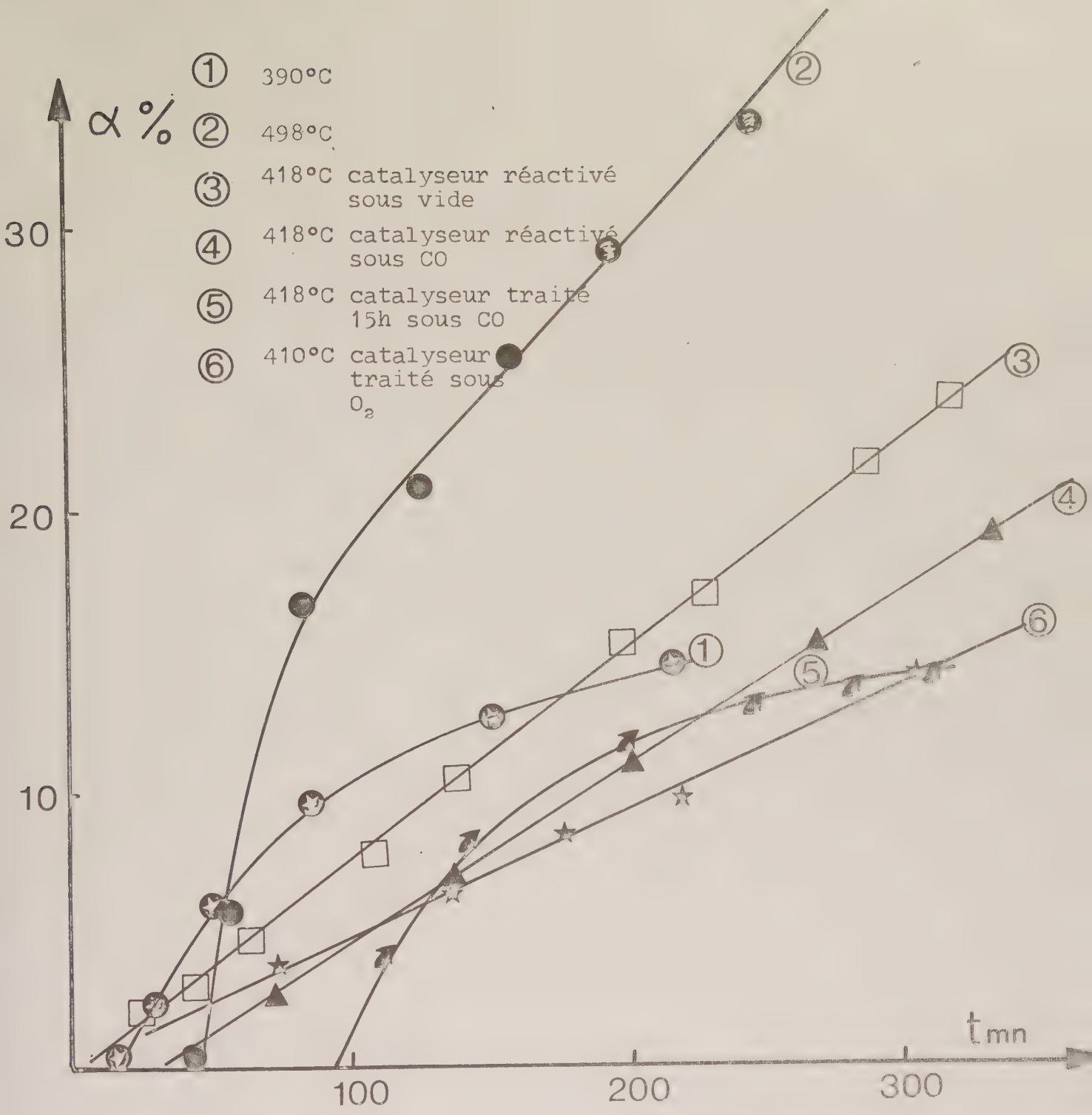


Figure 27 : $\alpha = f(t)$ pour la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$ effectuée sur IVα.

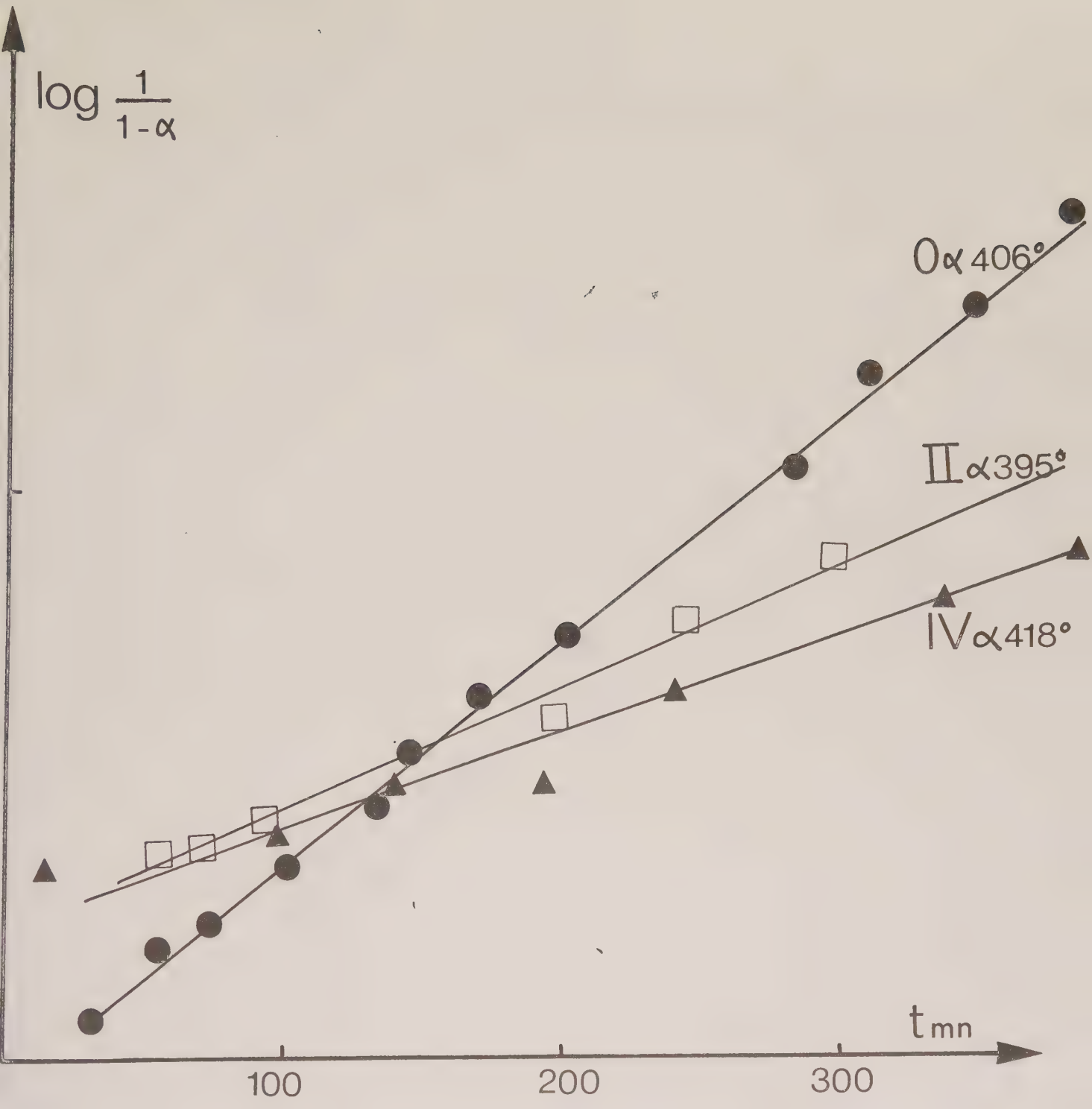


Figure 28 : Transformées linéaires d'ordre 1 pour la réaction CO + $\frac{1}{2}$ O_2.

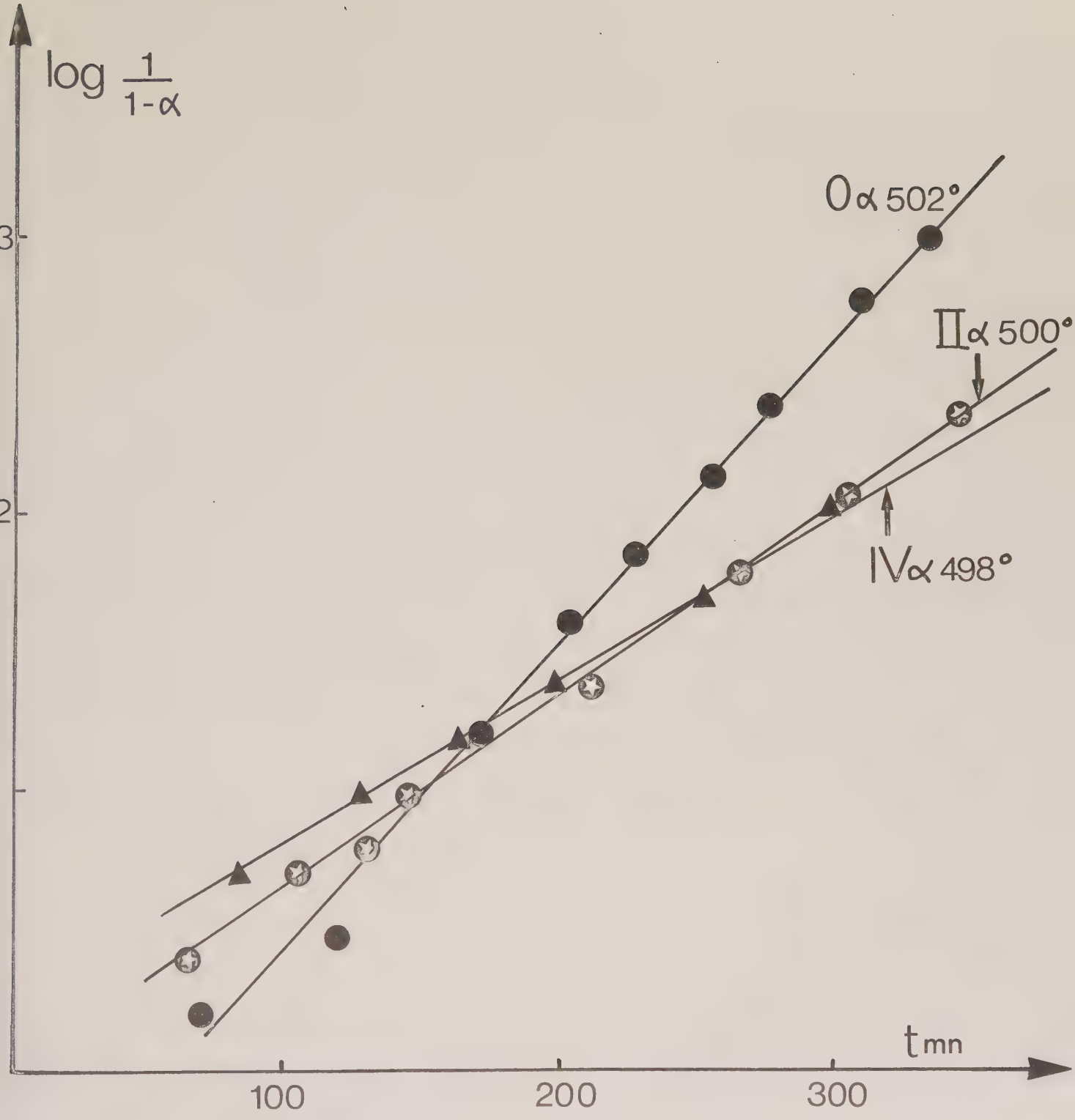


Figure 29 : Transformées linéaires d'ordre 1 pour la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$.

IV.3.2 - Discussion des résultats.

La présence de la phase "Mo_4O_{11}" semble diminuer l'activité catalytique, en particulier à 500°C. Φ_A semble donc être la phase active du point de vue catalytique.

Les énergies d'activation diminuent dans le même sens que l'activité catalytique, elles sont inférieures dans le cas des oxydes IIα et IVα qui ont un comportement très voisin. La quantité de "Mo_4O_{11}" ne semble pas avoir une grande influence sur la cinétique de la réaction.

IV.4 - Autoinhibition de la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$ à 400°C.

Le tableau ci-après indique la valeur des constantes de vitesse et l'ordre de la réaction observés pour quatre expériences successives, effectuées sur le même échantillon.

La réactivation du catalyseur est effectuée sous une pression de CO égale à la pression partielle de celui-ci dans le mélange stoechiométrique.

- Nous voyons sur ce tableau que l'activité catalytique est la même que les masses de contact soient ou non dégazées sous vide; il n'y a donc pas empoisonnement du catalyseur par chimisorption et blocage des sites actifs par CO_2, en présence d'un piège à azote liquide. D'ailleurs, aucune chimisorption de CO_2 à 400°C et à une pression de 92 Torrs n'a pu être mise en évidence, même en l'absence de doigt froid.

- L'activité catalytique ne diminue que fort peu après deux réactions successives.

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
1- réaction sur catalyseur neuf			
O°C	406°C	395°C	390°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}$	$1,92.10^{-4}$	$1,30.10^{-4}$	$1,27.10^{-4}$
ordre	1	1	1
O°C	426°C		418°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}$	$2,14.10^{-4}$		$1,62.10^{-4}$
2- réaction sur catalyseur non réactivé			
O°C	426°C	403°C	418°C
K en $mole.mn^{-1}.m^{-2}$	$1,67.10^{-4}$	$0,87.10^{-4}$	$1,34.10^{-4}$
ordre	0	0	0
3- réaction sur catalyseur réactivé sous vide 10^{-3}T à 400°C pendant 15h	idem	idem	idem
O°C			
K en mole $mn^{-1}.m^{-2}$			
ordre			
4- réaction sur catalyseur traité pendant 15h à 400°C sous CO			
O°C	405°C	398°C	418°C
K	$1,41.10^{-4}$	$1,07.10^{-4}$	$1,21.10^{-4}$
ordre	0	0	0

- L'activation par CO réduit fortement les oxydes Oα, IIα et IVα, mais cette réduction n'affecte apparemment que la phase φ_A qui donne MoO_2. La quantité de "Mo_4O_{11}" semble, au vu des rapports d'intensité des raies de rayons X, peu modifiée.

Alors que la réaction sur un catalyseur neuf suit une

cinétique d'ordre 1, les réactions suivantes sur le même catalyseur, régénéré ou pas, suiventune cinétique d'ordre nul. Nous savons que les réactions qui admettent des ordres globaux nuls se produisent en phase adsorbée; puisque la concentration des réactifs n'a aucune influence sur la vitesse réactionnelle, la surface de ces catalyseurs doit être constamment saturée par ceux-ci.

IV.5 - Activation des masses catalytiques par un traitement préalable sous oxygène ou sous oxyde de carbone.

Les catalyseurs déshydratés sous vide de 10^{-5} Torr sont traités pendant 24 heures dans le réacteur, à une température de 400°C, sous une pression d'oxyde de carbone ou d'oxygène égale à leur pression partielle respective dans le mélange stoechiométrique.

IV.5.1. Activation sous oxyde de carbone.

Nous avons représenté, sur la figure 30, le % de CO_2 formé par réduction par CO des oxydes Oα, IIα et IVα. La cinétique de cette réduction est d'ordre nul, la surface est donc constamment saturée par CO et la réduction se fait en phase adsorbée; cependant le CO se forme aux dépens des oxygènes du réseau et l'Infrarouge (tab.10...) montre qu'il s'agit des oxygènes O_1, O'_1 et O_2. Il y a donc deux étapes dans le mécanisme d'action du CO: adsorption et saturation des sites actifs, suivies d'un phénomène de réduction. Les trois oxydes ont alors une couleur bleu noir.

Sur un oxyde Oα traité sous CO, 6 heures seulement, nous voyons sur le spectre I.R. comment ont évolué les liaisons Mo-O_2

Tableau 10

Oxyde O α

Nature des échantillons	$Mo=O_4$	$Mo-O_2$	$Mo-O_1$	$Mo-O'_1$
préparé sous vide à 390°C	990 1	865 1,21	635 1,18	570 1,05
Après catalyse de $CO + \frac{1}{2} O_2$	990 1	870 1,15	635 1,15	575 0,9
Activé sous CO 6 h avant réaction	985 1	855 1,05	615 1,05	550 0,9
Après catalyse de $4 CO + O_2$	990 1	870 1,20	630 1,24	560 1
Activé sous O_2 puis catalyse de $CO + \frac{1}{2} O_2$	990 1	875 1,12	640 1,12	575 0,95
Décomposé sous O_2 à 390°C	1000 1	850 1,22	580 1,22	500 0,8

Fréquence des maxima d'absorption IR des vibrations de valence des liaisons MoO et intensité des bandes d'absorption par rapport à celle des liaisons MoO_4.

Tableau 10 bis

Oxyde II α

Nature des échantillons	$Mo{=}O_4$	$Mo{-}O_2$	$Mo{-}O_1$	$Mo{-}O'_1$
Décomposé sous vide à 392°C	985 1	865 1,4	630 1,4	570 1,25
Après catalyse de $CO + \frac{1}{2} O_2$	985 1	870 1,2	630 1,2	570 1,1
Après traitement de 15 h sous CO	plus de bande sauf celle de $Mo{=}O_4$ mais très forte absorption de l'oxyde			
Après catalyse de $4\ CO + O_2$	985 1	870 1,20	630 1,25	570 1,15
Après catalyse de $CO + 2,3\ O_2$	985 1	870 1,45	610 1,7	570 1,5
Activé sous O_2 puis catalyse de $CO + \frac{1}{2} O_2$	990 1	870 1,40	610 1,40	550 1,3
Décomposé sous O_2	1000 1	855 1,5	600 1,4	500 0,8

Tableau 10 ter

Oxyde IV α

Nature des échantillons	$Mo{=}O_4$	$Mo{-}O_2$	$Mo{-}O_1$	$Mo{-}O'_1$
Décomposé sous vide à 430°C	985 1	870 1,8	630 1,8	580 540 1,35
Après catalyse de $CO + \frac{1}{2} O_2$	990 1	870 1,15	630 1,15	570 510 1 0,75
Après catalyse de $4\ CO + O_2$	990 1	870 1,1	630 1,1	570 515 0,95 0,7
Après catalyse de $CO + 2{,}3\ O_2$	990 1	870 1,1	630 1,1	570 510 1,0 0,8
Activité sous O_2 puis catalyse de la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$	990 1	870 1,2	630 1,2	570 1,05
Traité 15 h sous CO	plus de bande			
Traité sous CO puis catalyse de $CO + \frac{1}{2} O_2$	990 1	870 1,25	630 1,2	570 510 1 0,6

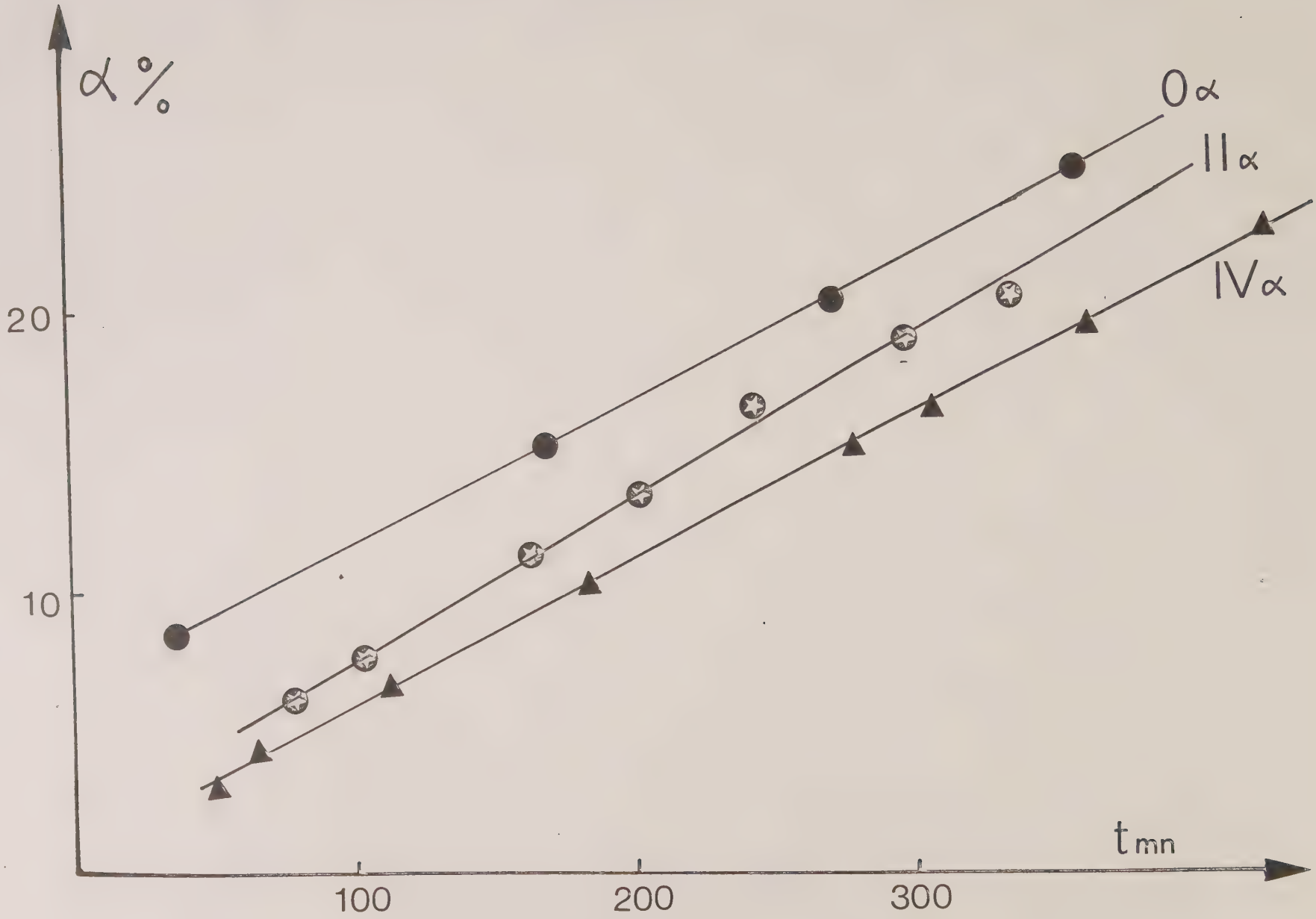


Figure 30 : Cinétique de la réduction par CO des oxydes Oα, IIα et IVα.

et Mo-O_1(tab.10..). Les maxima d'absorption des bandes Mo-O_2 et Mo-O_1, passent de 870 à 855 cm^{-1} et de 635 à 615 cm^{-1}. Cette observation est cohérente avec l'apparition de centres Mo^V, suivant l'évolution proposée par Burlamacchi et coll. (56). En effet, suivant ces auteurs, quand Mo^{VI} de MoO_3 est réduit en Mo^V c'est l'oxygène O_1, situé à 2,33 Å du molybdène, qui part (voir figure 11) et les liaisons Mo-O_2 et Mo-O_1 respectivement de 1,73 Å et 1,95 Å passent à 2 Å environ.

Mais nous avons vu que la phase φ_A était réduite par CO pour donner le dioxyde de molybdène MoO_2. En fait le diagramme de rayons X de l'oxyde IVα, traité pendant 24 heures, montre que les raies de la phase φ_A sont très affaiblies pour être remplacées par les raies de MoO_2, alors que les raies de la phase φ_B ("Mo_4O_{11}") ne varient pas. Le diagramme de rayons X de l'oxyde Oα ne donne que les raies de φ_A et de MoO_2. Donc φ_A est directement réduit en MoO_2 sans que l'apparition d'oxydes intermédiaires soit visible aux rayons X. De plus, il ne semble pas que la phase φ'_B soit réduite. En effet si, dans les mêmes conditions expérimentales, on traite Mo_4O_{11} pur, au bout de 21 heures on obtient une si faible quantité de CO_2 dans le piège à azote liquide, que la formation de celui-ci doit se faire au détriment de quelques atomes d'oxygène superficiels. Le cliché de diffraction de rayons X du Mo_4O_{11} traité 21 heures sous CO est identique à celui de départ.

La formation de Mo pentavalent, visible par R.P.E., est donc une étape de la réduction par CO de φ_A, mais l'action

prolongée de CO , donne le dioxyde MoO_2 , seul caractérisable par la diffraction des rayons X.

La constante de vitesse de la réaction stoechiométrique, effectuée sur Oα activé 6 heures sous CO, est, à 406°C, de $1,90.10^{-4}$ mole $.mn^{-1}.m^{-2}$. L'ordre de la réaction est nul. Mais pour IIα et IVα l'ordre est difficile à établir car les oxydes sont trop réduits et la plus grande partie de l'oxygène du mélange stoechiométrique est utilisée pour oxyder MoO_2 et Mo_4O_{11}.

IV.5.2 - Activation sous oxygène.

Nous obtenons les résultats suivants :

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
θ°C	406°C	398°C	410°C
K en moles.$mn^{-1}.m^{-2}$	$1,34.10^{-4}$	$0,84.10^{-4}$	$1,05.10^{-4}$
ordre	0	0	0

L'activation préalable sous oxygène réoxyde la phase "Mo_4O_{11}" des oxydes IIα et IVα. Cette oxydation est totale au bout de 30 minutes à 400°C. A cette température, Mo_4O_{11} pur est oxydé complètement au bout du même temps. Les trois oxydes Oα, IIα et IVα sont blanc jaune et l'analyse I.R. et R.X. les montre identiques à la phase φ_A.

L'activité catalytique du IIα et IVα oxydés reste inférieure à celle du Oα. Cette différence s'explique sans doute par une différence de morphologie de la masse de contact, due aux conditions de préparation différentes de l'acide de départ.

Des mesures de R.P.E., effectuées sur les produits activés sous O_2, montrent qu'il n'existe plus de signal paramagnétique, ainsi que la couleur des oxydes le laissait prévoir. Tous les molybdènes pentavalents ont été oxydés. Cependant les catalyseurs restent actifs pour l'oxydation de l'oxyde de carbone, donc la présence initiale de Mo^V n'est pas indispensable. D'autre part, après réaction, les trois catalyseurs ont repris une couleur bleu clair et les spectres de R.P.E. indiquent à nouveau la présence de molybdène pentavalent. Celui-ci a donc été reformé par le CO du mélange gazeux réactionnel. Donc l'adsorption de CO réduit certains Mo^{VI} en Mo^V.

L'ordre global par rapport au temps est nul dans tous les cas; la réaction a donc lieu toujours en phase adsorbée et tous les sites sont saturés.

Nous remarquons que l'activation préalable du catalyseur, sous CO ou sous O_2, diminue légèrement la constante de vitesse.

IV.6 - Détermination des ordres partiels par rapport à l'oxyde de carbone et à l'oxygène.

Les résultats de l'étude cinétique de la réaction stoechiométrique, effectuée sur un catalyseur neuf, nous permettent d'écrire:

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = -\frac{dP}{dt} = K.P_{CO}^{\ x}.P_{O_2}^{\ y} \quad \text{avec } x + y = 1$$

$-\frac{dP}{dt}$ est la diminution de pression totale enregistrée en fonction du temps.

La détermination de la valeur des exposants x et y,

représentant les ordres partiels par rapport aux pressions en CO et O_2, nécessite l'utilisation de mélanges non stoechiométriques.

IV.6.1 - Réactions avec excès d'oxyde de carbone.

La composition du mélange est 4 CO + O_2. La pression initiale P_o est choisie de façon telle que la pression partielle en O_2 soit la même que celle du mélange stoechiométrique. P_o est voisine de 260 Torrs.

Nous portons, sur les figures 31 et 32, les variations du taux de transformation α en fonction du temps et les transformées linéaires de ces courbes. Ici le taux de transformation α est calculé à partir de $\longrightarrow \alpha = \frac{5}{3}\left(1-\frac{P}{P_o}\right)$. Les transformées linéaires indiquent une cinétique du premier ordre.

Pour les trois oxydes, entre 400°C et 500°C, la vitesse de la réaction s'exprime par:

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = K.P_{O_2}$$

Sur le tableau ci-après nous avons reporté les constantes de vitesse à 400°C et à 500°C et l'énergie d'activation apparente, calculée à partir de l'équation d'Arrhénius.

L'activité catalytique d'un mélange excédentaire en oxyde de carbone augmente dans les mêmes proportions pour $O\alpha$, $II\alpha$ et $IV\alpha$, par rapport à celle du mélange stoechiométrique. Il en est de même des énergies d'activation.

Les R.X et l'I.R. montrent, sous excès d'oxyde de carbone, les mêmes spectres qu'après la réaction stoechiométrique bien

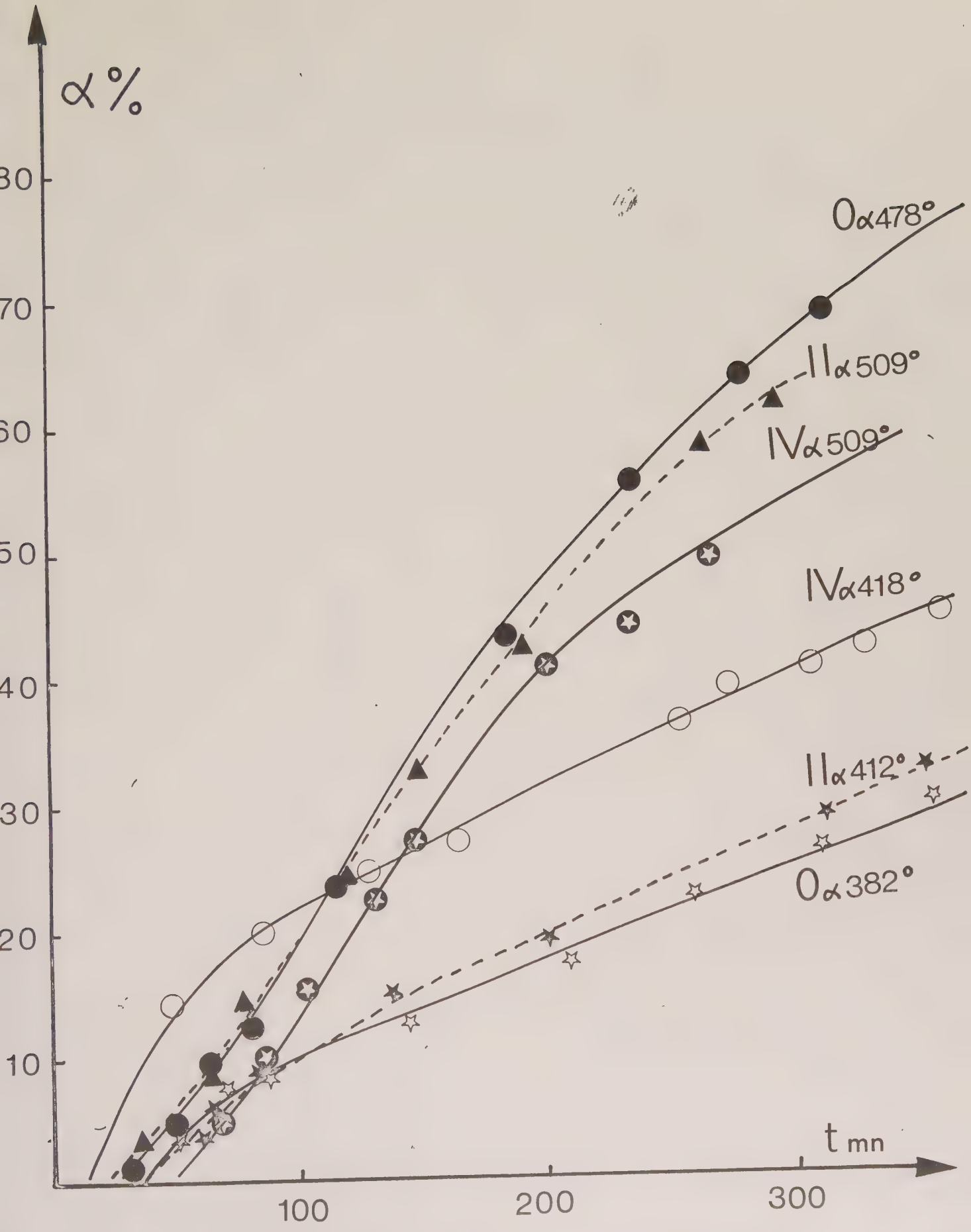


Figure 31 : $\alpha = f(t)$ pour la réaction $4\ CO + O_2$.

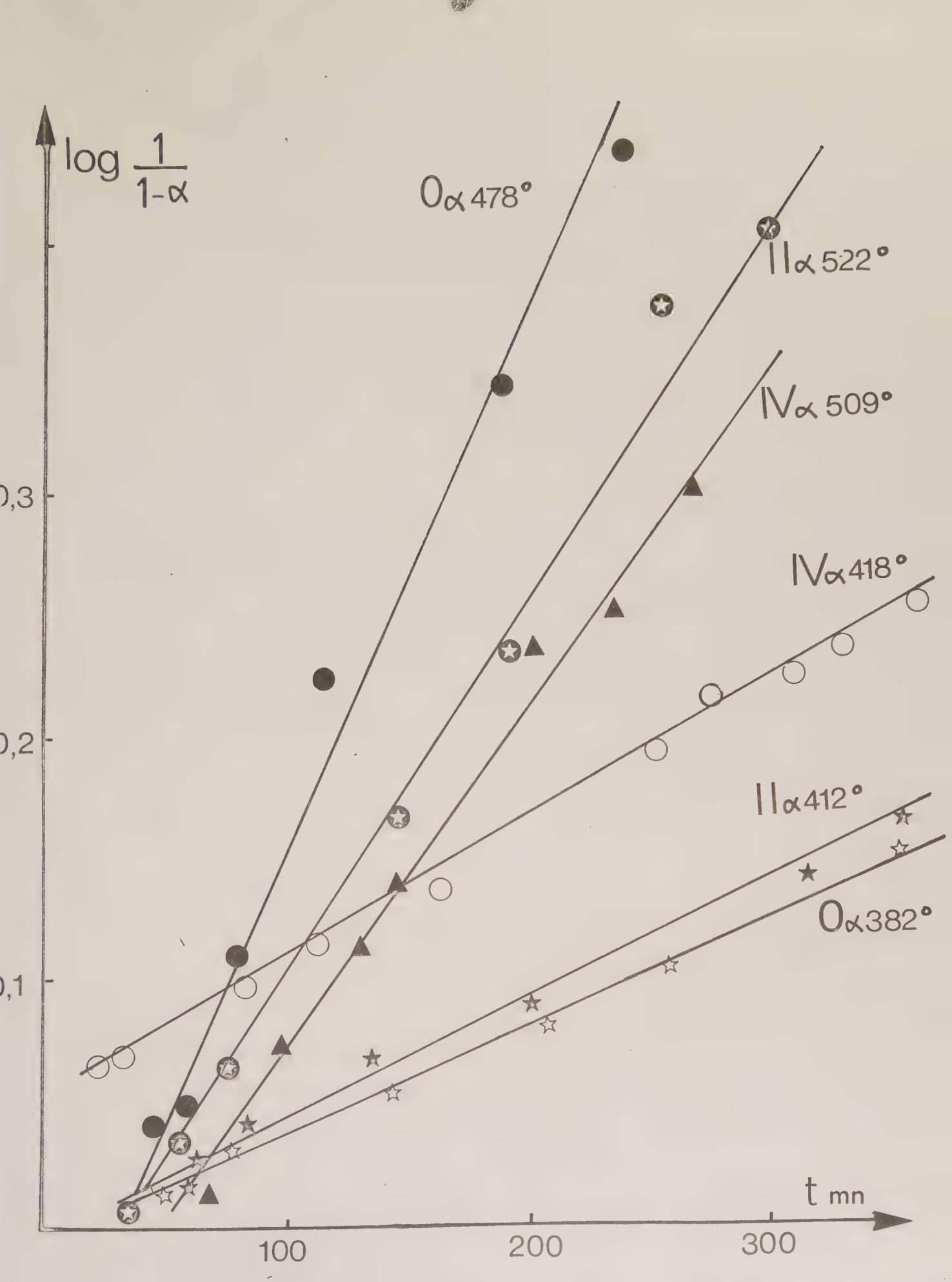


Figure 32 : Transformées linéaires d'ordre 1
pour la réaction 4 CO + O_2.

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
1- θ°C K en $mn^{-1}.m^{-2}$ ordre	380°C $2,20.10^{-4}$ 1	412°C $2,10.10^{-4}$ 1	418°C $2,60.10^{-4}$ 1
2- θ°C K en $mn^{-1}.m^{-2}$ ordre	478°C $10,1.10^{-4}$ 1	509°C $7,06.10^{-4}$ 1	509°C $6,53.10^{-4}$ 1
Energie d'activation apparente en Kcal $mole^{-1}$	13,3	13,4	10,9

que les catalyseurs soient plus fortement colorés en bleu, ce qui est dû sans doute a un accroissement de la quantité de molybdène pentavalent. Mais il n'y a pas de trace de la formation de MoO_2, l'oxygène du mélange étant suffisant pour empêcher cette formation.

IV.6.2 - Réactions avec excès d'oxygène.

La composition du mélange est CO + 2,3 O_2. Comme dans le cas précédent, la pression initiale P_o est déterminée par le fait que nous prenons comme pression partielle de CO celle du mélange stoechiométrique. P_o est égale à environ 350 Torr.

Les résultats expérimentaux sont résumés sur les figures 33 et 34 et sur le tableau ci-après(page 70 bis).

La taux de transformation est calculé à partir de $\alpha = \frac{11}{5}\left(1 - \frac{P}{P_o}\right)$ et la vitesse de réaction s'exprime par la

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
1- θ°C	412°C	435°C	421°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	0,92	0,95	0,90
ordre	1	1	1
2- θ°C	505°C	522°C	520°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	2,02	2,12	2,39
ordre	1	1	1
Energie d'activation apparente en $Kcal.mole^{-1}$	9	10,3	10,8

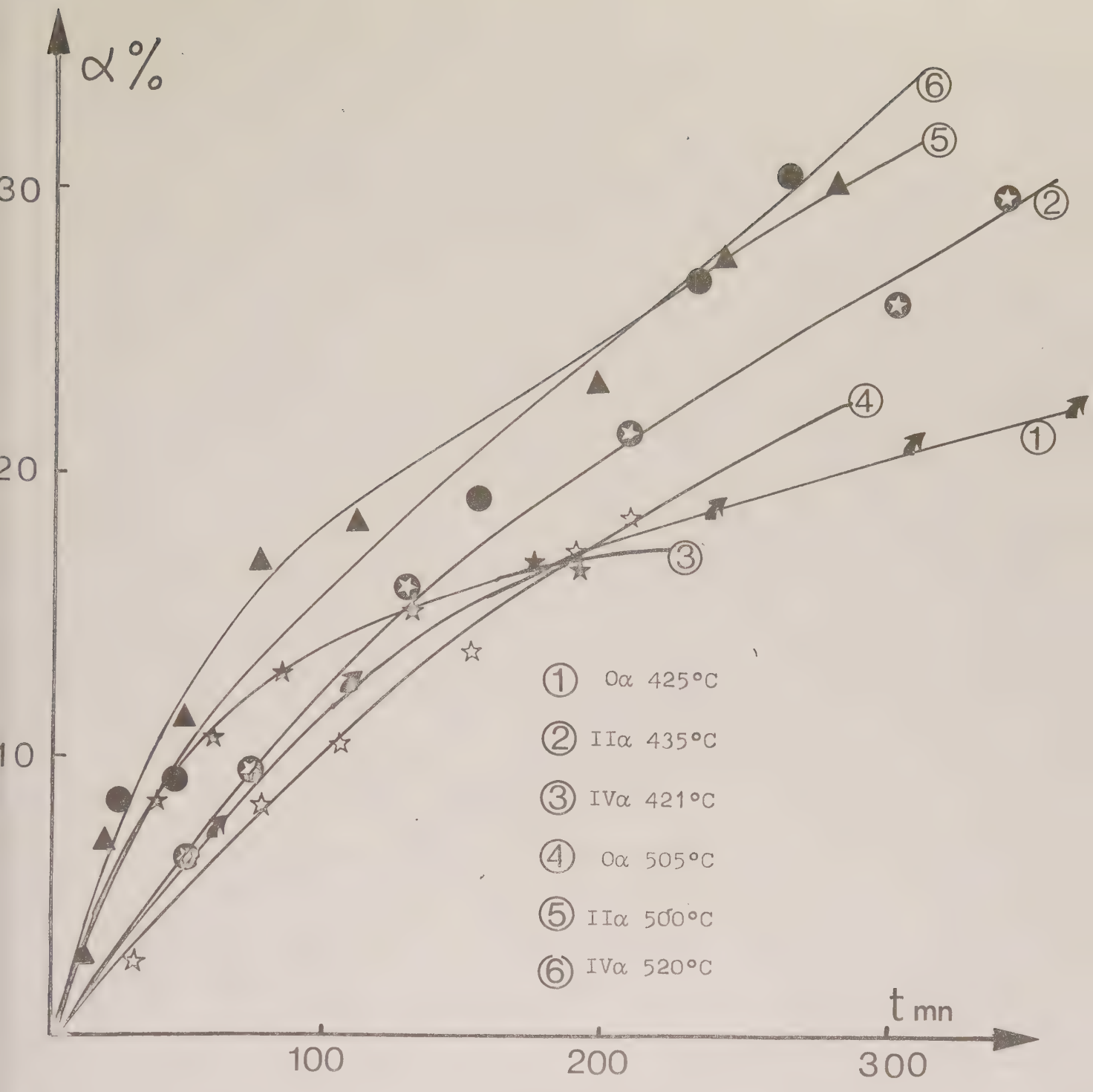


Figure 33 : $\alpha = f(t)$ pour la réaction CO + 2,3 O_2 à $P_o \simeq 320$ torrs.

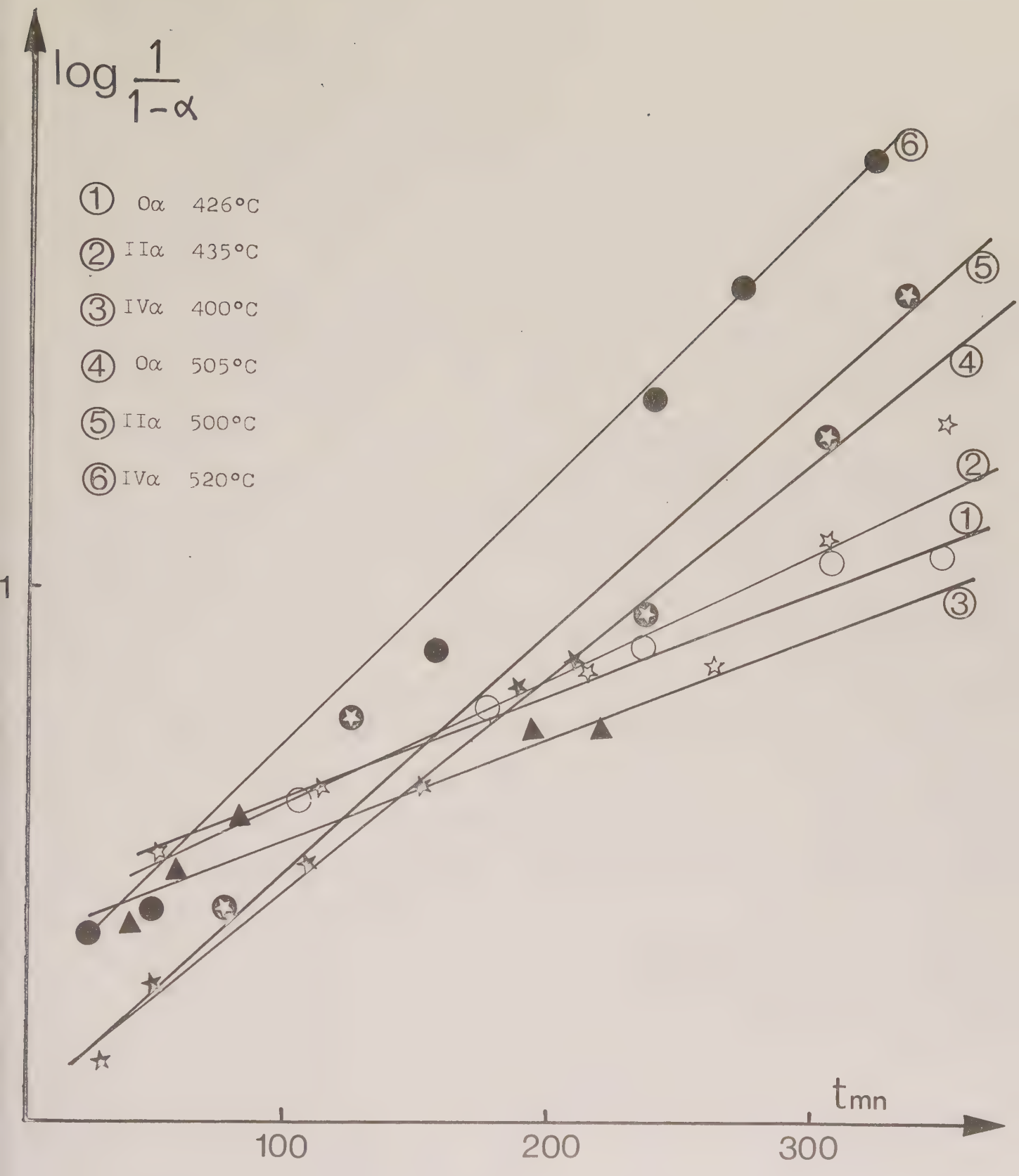


Figure 34 : transformées linéaires d'ordre 1 pour le mélange CO + 2,3 O_2.

relation:

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = K.P_{CO}$$

Après réaction les catalyseurs ont une teinte bleu clair, uniforme pour les trois oxydes, et les spectres R.P.E. indiquent encore la présence de molybdène pentavalent, ce qui semble suggérer le mécanisme d'oxydo-réduction.

Il faut noter la diminution importante des constantes de vitesse par rapport à celles obtenues dans les réactions avec excès de CO.

IV.7 - Discussion générale des résultats expérimentaux.

Nous venons de voir que la réaction est du premier ordre par rapport à CO dans un mélange riche en oxygène et du même ordre par rapport à O_2 dans un mélange riche en oxyde de carbone. Pourtant nous avons trouvé un ordre global de 1 pour la réaction stoechiométrique; l'ordre global n'est donc pas égal à la somme des ordres partiels.

Deux explications peuvent être avancées:

a) La première consiste à appliquer le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (64) à la cinétique de cette réaction. La vitesse de cette réaction est alors donnée par:

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = K.\theta_{O_2}.\theta_{CO}$$

θ représentant la fraction de surface couverte par un réactif. Dans le cas, par exemple, d'un mélange riche en oxygène, on peut

supposer un recouvrement important de la surface du catalyseur par ce gaz; l'adsorption de CO devient alors faible et, en admettant que ces deux adsorptions obéissent à l'isotherme de Langmuir, celle-ci prend pour chaque gaz sa forme limite:

$$\theta_{O_2} = \text{constante} \qquad \theta_{CO} = \text{constante}.P_{CO}$$

donc:

$$\frac{dP_{CO_2}}{dt} = K.P_{CO}$$

Le raisonnement inverse peut s'appliquer dans le cas d'un mélange à excès de CO.

b) La seconde explication est la suivante: l'ordre partiel par rapport au temps, nul pour les deux réactifs, et l'ordre global, égal à l'unité, ne représentent pas le mécanisme réactionnel mais résultent d'un processus perturbateur intervenant en cours de réaction.

Nous ne pouvons, à ce stade de la discussion, trancher entre ces deux hypothèses. Aussi ces remarques nous ont-elles conduit à rechercher l'ordre global et les ordres partiels au temps zéro.

IV.8 - Détermination des ordres initiaux.

Cette détermination risque cependant d'être entachée d'erreurs à cause de l'incertitude sur l'origine du temps.

La vitesse de réaction au temps t = 0 est donnée par

$$\left(\frac{dP_{CO_2}}{dt}\right)_{t=0} = K.P_O^{\,n}$$

d'où $\log \left(\frac{dP_{CO_2}}{dt}\right)_{t=o} = \log K + n \log P_o$

Pour un catalyseur neuf l'ordre apparent trouvé est 1, quelles que soient la pression et la composition du mélange. La vitesse initiale expérimentale est calculée à partir de $v_o = K.P_o$. L'ordre global au temps zéro est déterminé en portant le logarithme de v_o en fonction du logarithme de la pression totale initiale. La pente de la droite donne l'ordre au temps t = 0. Les résultats des mesures effectuées à des pressions initiales inférieures à celle utilisée jusqu'ici sont donnés ci-après et sur les figures 35,35 bis,36, 36 bis, 37, 37 bis.

IV.8.1 - Mélange stoechiométrique $CO + \frac{1}{2} O_2$.

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
P_o en Torr	116	106	122
log P_o	2,06446	2,02531	2,08636
θ°C	425°C	435°C	425°C
K en $mn^{-1}m^{-2}$	$2,14.10^{-4}$	$1,6310^{-4}$	$1,55.10^{-4}$
v_o en Torr $mn^{-1}.m^{-2}$	248.10^{-4}	172.10^{-4}	189.10^{-4}
log v_o	-1,60550	-1,76447	-1,72354
P_o en Torr	70,5	61,5	81
log P_o	1,84819	1,78888	1,90849
θ°C	425°C	435°C	430°C
K en $mn^{-1}m^{-2}$	$2,1610^{-4}$	$1,36.10^{-4}$	$1,25.10^{-4}$
v_o en Torr $mn^{-1}.m^{-2}$	152.10^{-4}	$83,5.10^{-4}$	101.10^{-4}
log v_o	-1,81816	-2,0777	-1,99568
ordre réel initial	1	1	1

IV.8.2 - Mélange à excès d'oxygène CO + 2,3 O_2.

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
P_{oCO} en Torr	99	111	106
log P_{oCO}	1,99432	2,04532	2,02572
θ°C	430°C	435°C	421°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	1,29	0,95	0,90
v_o en $Torr.mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	140	104	95
log v_o	-1,85387	-1,98297	-2,011786
P_{oCO} en Torr	70	74	35
log P_{oCO}	1,842	1,87099	1,54407
θ°C	430°C	430°C	403°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	2,39	1,26	2,53
v_o en $Torr.mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	166	93	87
log v_o	-1,77885	-2,02872	-2,06048
P_{oCO} en Torr		53	28
log P_{oCO}		1,72181	1,44404
θ°C		403°C	403°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$		1,94	2,53
v_o en $Torr.mn^{-1}.m^{-2}x10^4$		102	71
log v_o		-1,99140	-2,1453
P_{oCO} en Torr		28	
log P_{oCO}		1,44404	
θ°C		412°C	
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$		1,44	
v_o en $Torr.mn^{-1}.m^{-2}x10^4$		86	
log v_o		-2,13550	
ordre initial réel	0	0	0

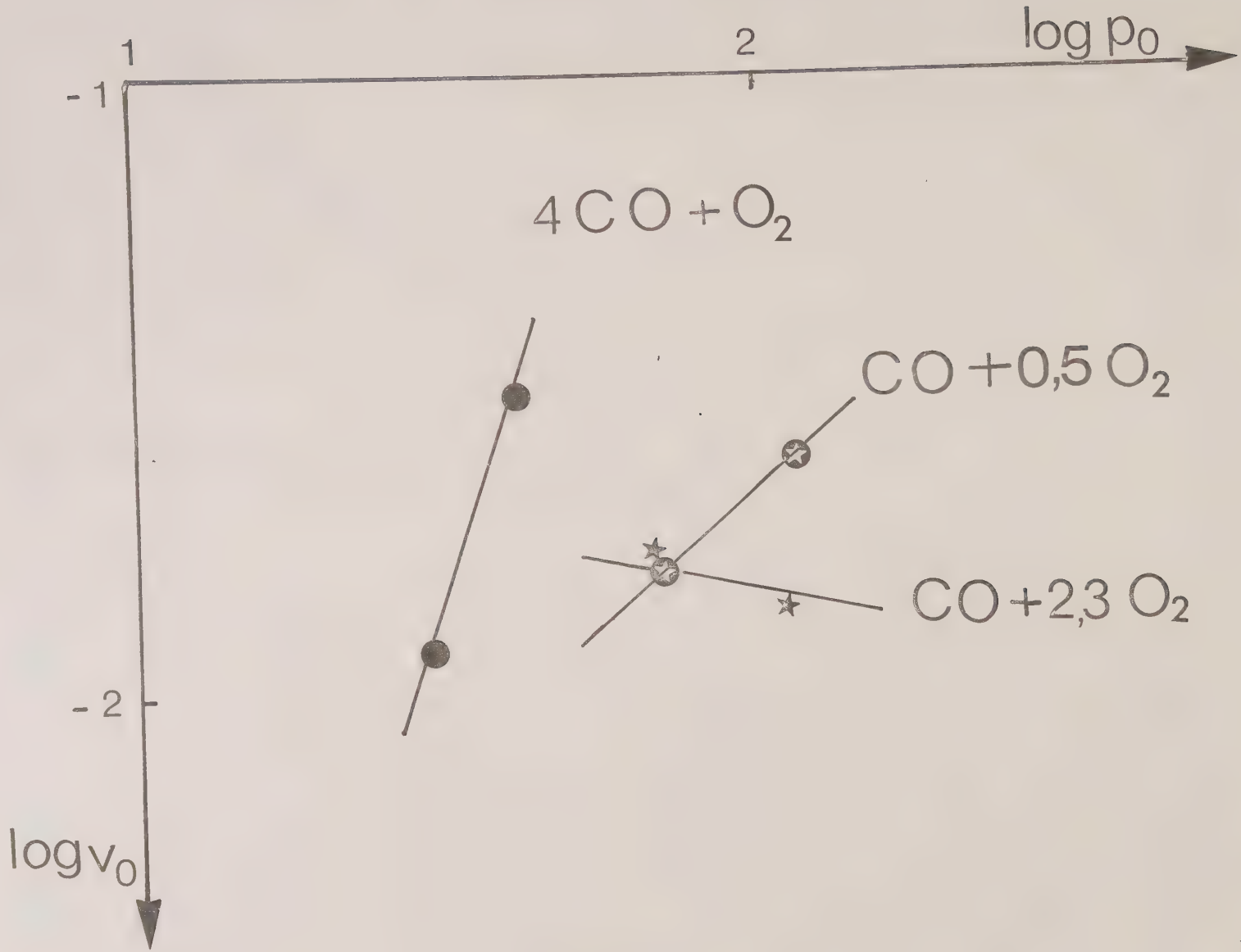


Figure 35 : Oα: ordres initiaux.

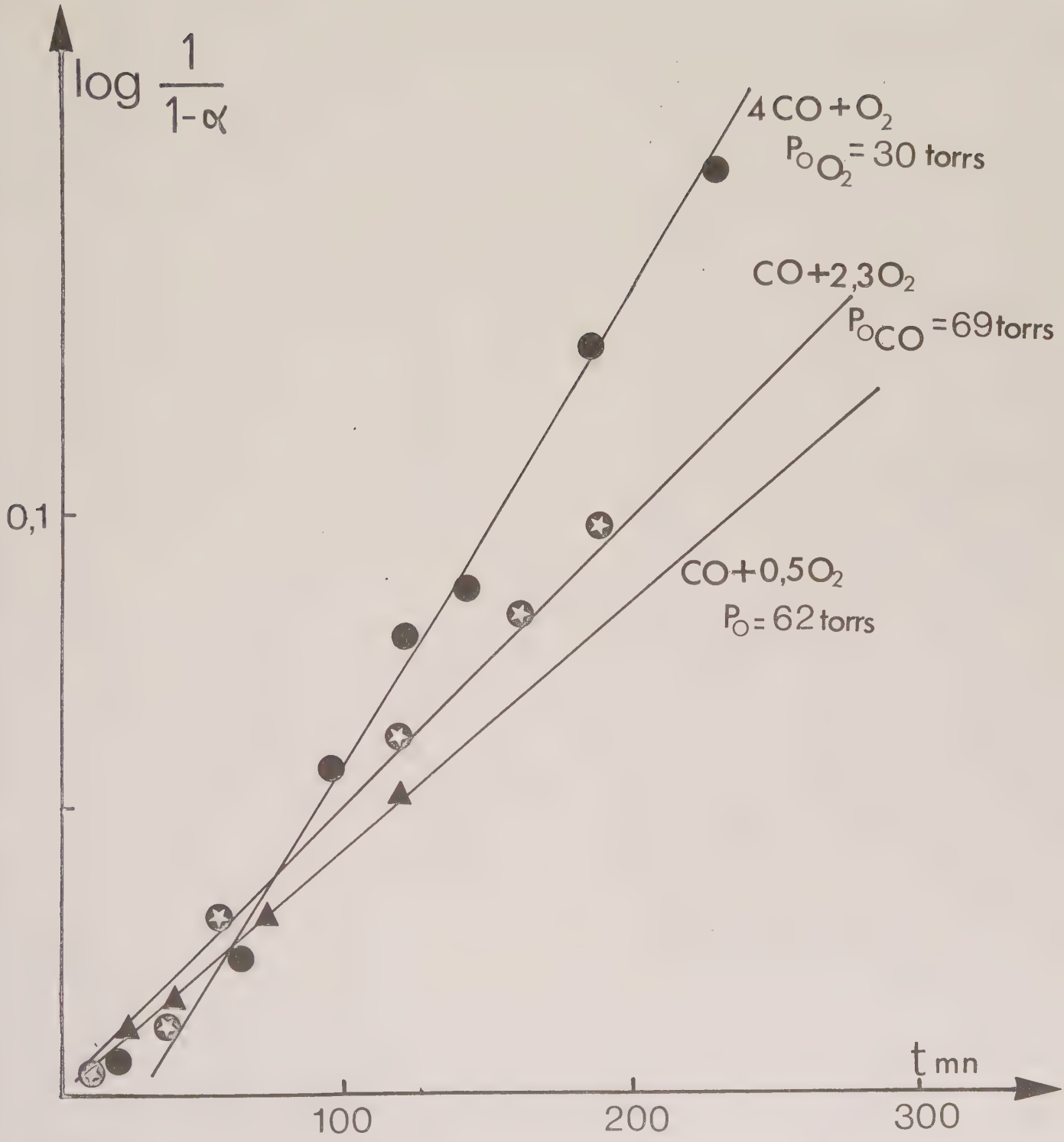


Figure 35 bis : transformées linéaires d'ordre 1 pour les réactions effectuées à pression inférieure sur Oα.

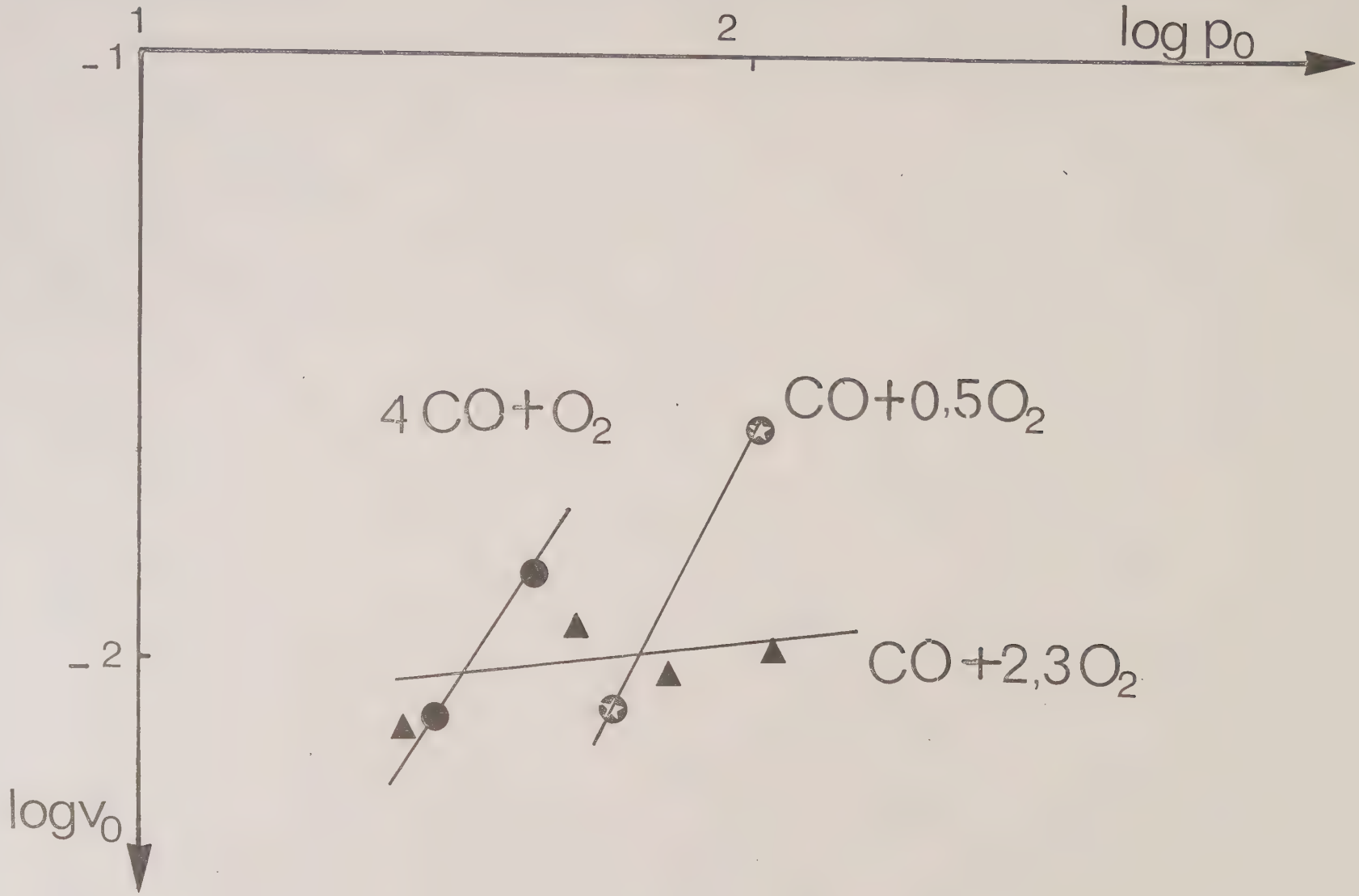


Figure 36 : IIα: ordres initiaux.

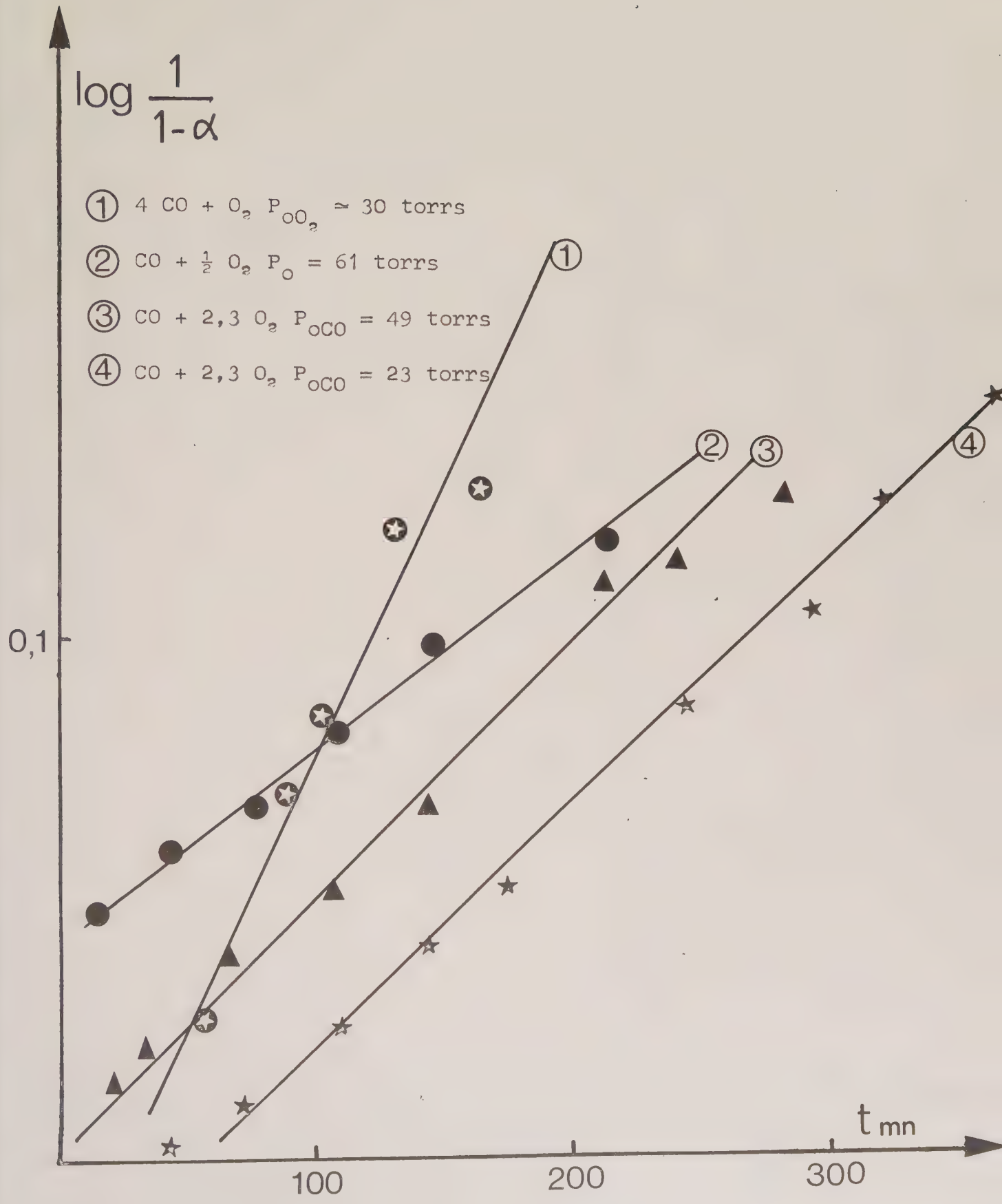


Figure 36 bis : transformées linéaires d'ordre 1 pour les réactions effectuées à pression inférieure sur IIα.

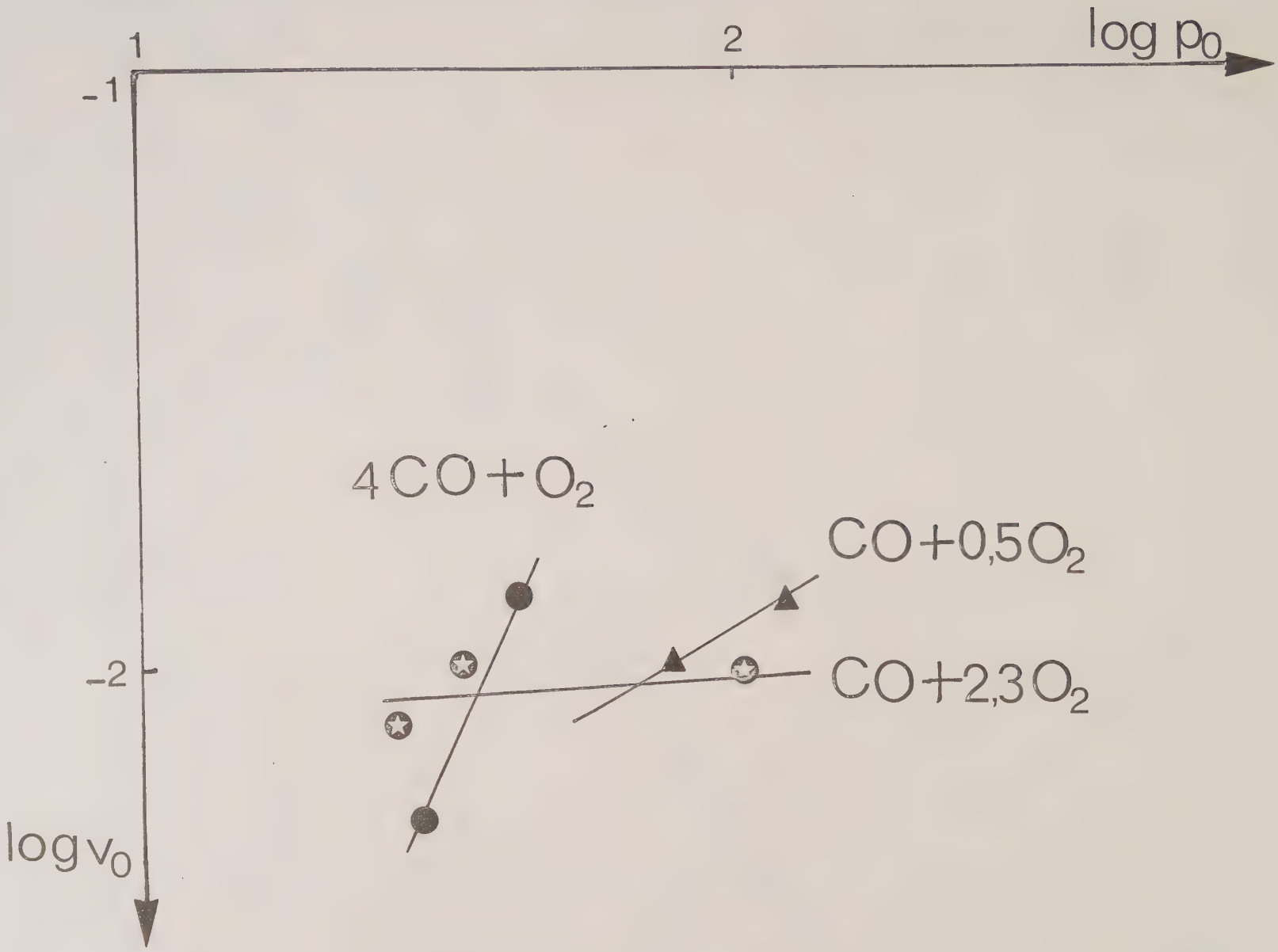


Figure 37 : IVα: ordres initiaux

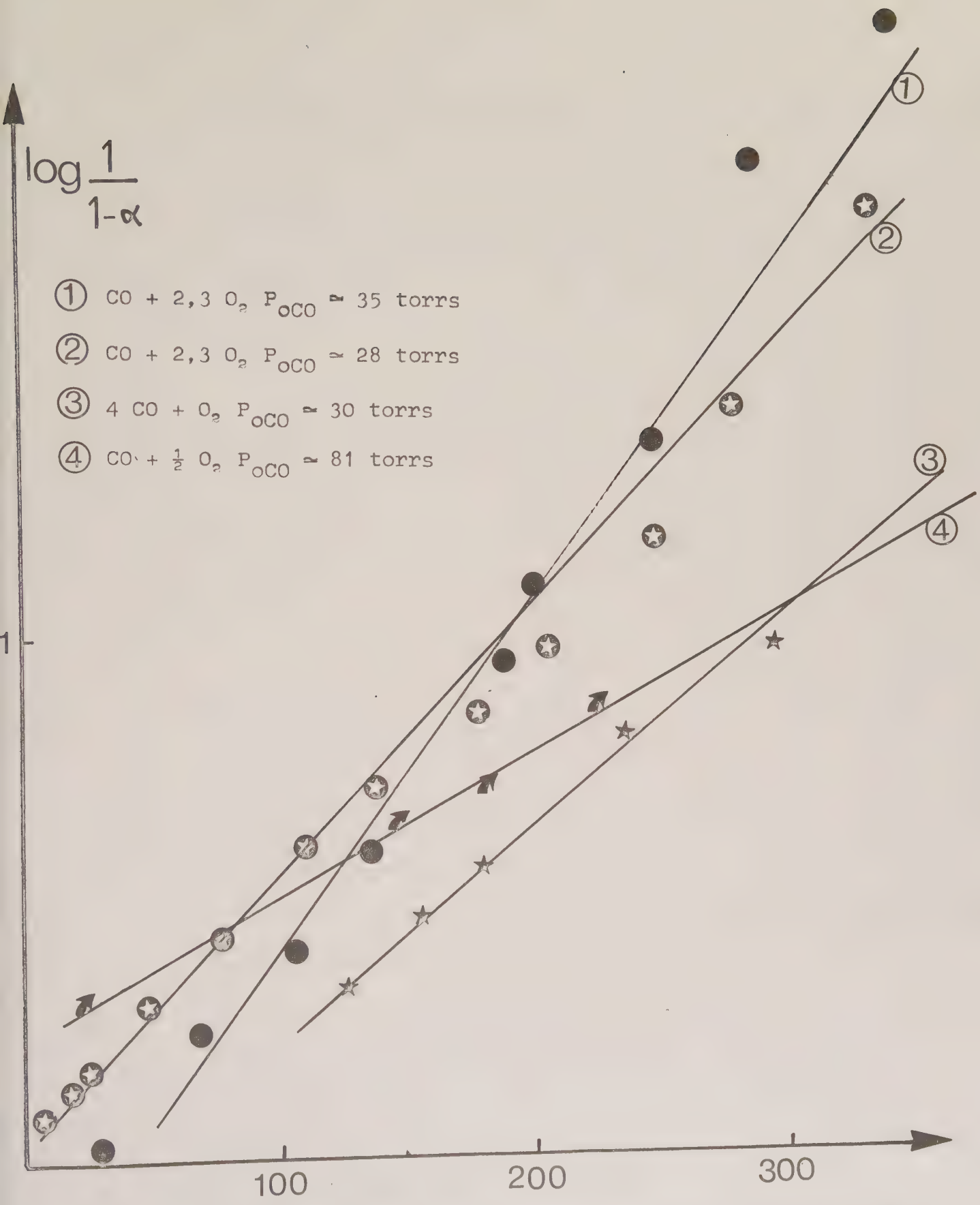


Figure 37 bis : Transformées linéaires d'ordre 1 pour les réactions effectuées à pression inférieure sur IVα.

IV.8.3 - Mélange à excès d'oxyde de carbone 4 CO + O_2.

Catalyseurs	Oα	IIα	IVα
P_{oO_2} en Torr	41	44	44
log P_{oO_2}	1,61595	1,64147	1,64147
θ°C	452°C	435°C	430°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	7,25	3,1	2,95
v_o en $Torr.mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	299	135	129
log v_o	-1,52375	-1,86870	-1,88874
P_{oO_2} en Torr	29	31,5	29
log P_{oO_2}	1,47129	1,49969	1,47129
θ°C	452°C	435°C	430°C
K en $mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	3,77	2,87	1,88
v_o en $Torr.mn^{-1}.m^{-2}x10^4$	111	80	55
log v_o	-1,95234	-2,09691	-226043
ordre initial réel	1	1	1

L'ordre initial partiel, nul par rapport à CO, indique que ce gaz sature la surface. L'ordre initial partiel 1, par rapport à l'oxygène qui est responsable de l'ordre global 1, peut s'expliquer, soit par une adsorption faible et non dissociante de l'oxygène, soit par la réaction entre CO adsorbé et l'oxygène de la phase gazeuse comme dans le mécanisme de Rideal (65).

L'ordre apparent de 1, par rapport à CO en présence d'un

excès d'oxygène, s'explique de la façon suivante: la surface est saturée par le réactif en excès et le nombre de sites d'adsorption de CO se trouve réduit, de sorte qu'en cours de réaction la chimisorption de CO doit suivre la loi d'Elovitch, qui exprime la diminution exponentielle de la vitesse d'adsorption avec la quantité déjà adsorbée:

$$\frac{dq}{dt} = a.\exp(-\alpha q)$$

a et α étant des constantes et q la quantité adsorbée. Dans ce cas, la définition d'une constante de vitesse est malaisée ce qui explique que les transformées linéaires obtenues dans ces conditions soient peu satisfaisantes (fig.33 et 34).

L'effet d'inhibition par CO_2 a été éliminé, puisque la cinétique de réduction par CO est d'ordre zéro et qu'aux températures de réaction la formation d'un complexe carbonaté est improbable.

IV.9 - Mécanisme réactionnel et conclusion.

Nous avons vu que le traitement sous vide créé des lacunes anioniques, par départ d'atomes d'oxygène (O_1 et O'_1) superficiels, suivant la réaction:

$$O^{2-} \longrightarrow \tfrac{1}{2}\, O_{2\ gaz}\uparrow + 2e + \square$$

$\square$ = lacune anionique

Il y a transfert de charge vers les ions Mo^{6+} voisins d'où création d'ions Mo^{5+}, mis en évidence par R.P.E.. Dufaux et coll. ont observé la même réaction sur MoO_3, dispersé sur alumine, traité à 600°C sous vide 10^{-6} T (66).

Les lacunes anioniques sont acceptrices d'oxygène suivant la réaction:

$$2\,e + \square + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow O^{2-}\text{ chimisorbé} \longrightarrow O^{2-}\text{ réseau} \qquad (1)$$

Ces lacunes sont en quantité importante sur un catalyseur neuf, ce qui explique l'ordre 1 par rapport à l'oxygène observé lors de la première réaction. L'oxygène du mélange réactionnel réoxyde en partie ces lacunes, de sorte que, lors des réactions suivantes sur le même catalyseur, la pression d'oxygène est suffisamment importante pour que tous les sites d'adsorption de celui-ci soient saturés, d'où l'ordre nul observé.

Nous avons vu, d'autre part, qu'en effectuant l'oxydation de CO sur des catalyseurs, préalablement traités sous oxygène, il se formait à nouveau des molybdènes pentavalents, donc nous pouvons écrire:

$$CO_{gaz} \longrightarrow CO^{+}\text{ ads.} + e \qquad (2)$$

CO s'adsorbe sur O^{2-} formé lors de la réaction (1)

Cette réaction (2) est suivie de l'étape déterminante:

$$CO^{+}\text{ ads.} + O^{2-} \longrightarrow CO_{2\,gaz}\nearrow + e + \square \qquad (3)$$

Cette réaction a lieu en phase adsorbée, elle est d'ordre 0 par rapport aux réactifs et le mécanisme d'oxydo-réduction cyclique continue par la réaction (1).

Donc le mécanisme d'oxydo-réduction s'effectue essentiellement par l'intermédiaire des oxygènes mobiles de la surface de Φ_A. Les centres Mo^{5+} ne sont pas des sites d'adsorption, mais ils sont créés de façon transitoire en cours de réaction par suite de transferts de charge. Donc l'activité dépend essentiellement de la mobilité des oxygènes réticulaires O_1 et O'_1.

Lors de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, la présence de Mo^{4+} apparaît dès lors impossible, car elle impliquerait un transfert de charge entre la lacune et un seul Mo^{6+}, d'où le départ d'un oxygène doublement lié. Cependant nous avons vu que, lors de la réduction par CO des oxydes, il y avait formation de MoO_2 donc de Mo^{4+} ; sans doute cette réduction en MoO_2 se produit-elle lorsque le nombre de lacunes est suffisamment grand pour qu'il y ait réorganisation du réseau, l'oxyde Mo_2O_5 n'étant pas stable.

Pour conclure, il est intéressant d'essayer de comprendre la différence d'activité, entre MoO_3 d'une part et les oxydes Oα, IIα et IVα d'autre part, dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. Trifiro et coll. (63) indiquent que MoO_3 est inactif à 350°C alors que quelques mesures à cette température sur Oα ont montré que cette activité n'était pas négligeable. Cette croissance d'activité va dans le même sens que la facilité de réduction: MoO_3 est moins facilement réduit que les oxydes Oα, IIα et IVα. En effet si nous traitons, sous vide secondaire (10^{-5}T), 45 mg d'acide Oα pendant 16 heures à 464°C, le cliché de rayons X indique du MoO_2 pur, alors que la même prise d'essai de MoO_3 (Merck) donne, après 150 heures à 510°C sous vide 10^{-5}T, un mélange de MoO_3, Mo_4O_{11} et MoO_2 ; les intensités relatives du cliché de rayons X indiquent que ces oxydes sont en quantité à peu près égale.

Ces expériences confirment le mécanisme d'oxydo-réduction proposé. La différence d'activité entre Oα d'une part , IIα et

IVα d'autre part, provient sans doute de la différence de morphologie, liée aux conditions différentes de préparation des acides de départ.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Nous nous étions fixés un double but au commencement de ce travail.

1 - Une connaissance plus précise des acides silicomolybdiques réduits solides et de leurs produits de décomposition thermique.

2 - L'étude de la réactivité catalytique de ces derniers dans une réaction d'oxydation simple: celle de l'oxyde de carbone.

La première moitié de ce travail nous a permis de résoudre en grande partie le premier point.

La stabilité thermique croît avec le degré de réduction (les températures de décomposition sont: 370°C pour Oα, 390°C pour IIα, 455°C pour IVα). La structure de l'anion n'est pas essentiellement modifiée, mais les liaisons entre le tétraèdre central SiO_4 et les octaèdres MoO_6 apparaissent sur les spectres I.R. comme stabilisées.

La résonance paramagnétique électronique montre la délocalisation autour de l'anion des deux électrons introduits dans le IIα. Pour le IVα, l'apparition d'une structure hyperfine, même mal résolue, nous permet de penser que les 4 électrons sont localisés chacun sur un groupe de 3 octaèdres Mo_3O_{10}. Le signal de résonance, semblable à ceux obtenus pour les sels de molybdène pentavalent, montre que ces électrons ne sont pas appariés.

Un anhydride de ces acides a pu être isolé, celui du IVα.

L'attribution des bandes de vibrations infra-rouge a été

réalisée; utilisée conjointement à la diffraction des rayons X, la spectroscopie I.R. nous a permis d'étudier l'évolution structurale de ces produits au cours des traitements thermiques, sous argon et sous vide. L'acide Oα se décompose en une phase φ_A, différente de MoO_3 par l'absence ou l'affaiblissement d'un certain nombre de plans réticulaires, que nous pensons être dû à un facteur de forme suivant l'axe c du cristal.

Les acides IIα et IVα se décomposent en φ_A et une phase φ_B. En élevant la température, ces phases évoluent et, à 700°C, φ_A donne MoO_3 et φ_B donne Mo_4O_{11} qui est un oxyde à valence mixte (Mo^{IV} et Mo^{VI}). La R.P.E. nous montre que seule la phase φ_A est porteuse de molybdène pentavalent: le traitement sous vide ou sous argon entraîne le départ d'oxygène, créant des lacunes anioniques et, par transfert de charge, il y a formation de Mo^V.

Nous avons montré que la silice était expulsée dès la décomposition des acides, qu'elle était sous forme amorphe et qu'elle n'intervenait pas dans la structure de φ_A ou de φ_B.

L'importance des oxydes de molybdène ayant été soulignée, ainsi que le rôle des différents états d'oxydation du molybdène (Mo^{VI}, Mo^V et Mo^{IV}), la deuxième partie de ce travail nous a permis d'étudier le rôle possible de ces différents états d'oxydation dans la réaction simple d'oxydation de CO.

Les masses catalytiques ont une surface spécifique faible, de l'ordre de 10 m^2/g, mais nettement supérieure à celle de MoO_3. L'étude cinétique de la réaction d'oxydation de CO a

permis de calculer les ordres de réactions, les énergies d'activation, et de proposer un mécanisme de réactions: mécanisme d'oxydo-réduction cyclique dans lequel les sites actifs, portés exclusivement par φ_A, sont des lacunes anioniques associées à des atomes de Mo^V. C'est la mobilité des oxygènes O_1 et O'_1 qui est responsable de l'activité catalytique et cette mobilité est nettement plus grande dans φ_A que dans MoO_2.

Les ions Mo^{5+} n'apparaissent que de façon transitoire au cours du cycle d'oxydo-réduction.

Le problème du rôle du Mo^V a donc été résolu, cependant nous avons vu que, suivant les traitements, une quantité plus ou moins grande de Mo^V se formait, et il serait souhaitable de savoir quelle est la quantité nécessaire pour qu'il y ait dismutation et formation de l'oxyde MoO_2. Une étude quantitative par R.P.E. devra être réalisée.

De même, la nature des défauts de structure de φ_A n'a pu être totalement explicitée; une étude plus précise par microscopie électronique est en cours. Celle-ci nous permettra aussi d'accéder à la connaissance de la morphologie des poudres, connaissance importante pour les problèmes de catalyse hétérogène.

Nous avons vu l'importance des phénomènes de transfert de charge dans le mécanisme des réactions d'oxydation catalytique sur les oxydes obtenus par décomposition des acides silicomolybdiques; mais nous n'avons pas étudié les possibilités d'action catalytique des protons présents dans les acides. Il est probable que l'existence d'un si grand nombre de protons

par molécule ouvre des perspectives intéressantes pour des réactions procédant par mécanisme protonique. Ces deux types de sites oxygènes mobiles et protons, peuvent être utilisés simultanément dans diverses réactions et nous offrent un champ d'investigation intéressant.

BIBLIOGRAPHIE

1 - COPAUX. Ann. Chim. 7, (1906) p.118

2 - MALAPRADE. Coll. PASCAL: nouveau traité de Chimie minérale XIV p.903 (1959)

3 - P. SOUCHAY. Polyanions et polycations, Gauthier-Villars Editeur (1963)

4 - P. SOUCHAY. Ions Mineraux condensés, Masson et Cie Editeur (1969)

5 - J.F. KEGGIN. Proc. Roy. Soc. (1933) p.75-100

6 - J.W. ILLINGWORTH, J.F. KEGGIN. J. Chem. Soc. (1935) p.409

7 - J.A. SANTOS. Proc. Roy. Soc. t.150 (1935) p.309-322

8 - STRICKLAND. J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952) p.862,876

9 - SKERLAK. Bull. Soc. Chim. Rep. Pop. Bosnie Herzegovine 5 (1956) p.27

10 - R. MASSART. Thèse de Doctorat d'Etat Fac. des Sciences Paris (1967)

11 - BOLTZ, de VRIES, MELLON. Anal. Chem. 21 (1949) p.563

12 - D. BURNEL, D. HAUDEN, L. MALAPRADE. C.R. 255 (1962) p.3423

13 - S.F. WEST, L.F. AUDRIETH. J. Phys. Chem. 59 (1955) p.1069-1072

14 - E.A. NIKITINA, E.V. BURIS. Zhur. Obshchei Khim. 26 (1956)n°3

15 - INORGANIC SYNTHESIS. t.1 (1937) p.127

16 - GUIBE, P. SOUCHAY. C.R. Acad. Sci. 244 (1957) p.780

17 - C.M. TOURNE, P. SOUCHAY. C.R. Acad. Sci. 263 (1966) p.1142

18 - L. SACCONI et R. CINI. J. Am. Chem. Soc. 3 (1954) p.4239

19 - P. RABETTE, Cl. ROPARS. J.PH. GRIVET. C.R. Acad. Sci. 265 (1967) p.153

20 - G.M. VARGA, E. PAPACONSTANTINOU, M.T. POPE. Inorg. Chem. Vol.9 n°3 (1970)

21 - N.S. GARIF'YANOV, V.N. FEDOTOV, Zh. Struct. Khim. 3 (1962) p.711

22 - N. ABRAHAM et coll. J. Chem. Phys. 45 n°6 (1966) p.2069

23 - N.E. SHARPLESS, J. MUNDAY. Anal. Chem. Vol.29 n°11 (1957)

24 - D.H. BROWN. Spectrochemica Acta Vol.19 (1963) p.585-587

25 - G.V. YUKNNEVICH, Zh. Prikl. Spectr. Akad. Nauk. Belorus. 3 T 6 (1965) p.516-524

S.A. BAKHCHISARAITSEVA, V.Y. KABANOV, V.I. SPITSYN, DUKL. Akad. Nauk. SSSR Vol.174 n°3 (1967) p.624

26 - G. LANGE, H. HAHN, K. DEHNICKE, Zeit. für Natur. B, 24 b, H 12 (1969)

27 - P. RABETTE, D. OLIVIER. Revue de Chimie minérale t.7 (1970) p.181

28 - P. TARTE. Mémoire Acad. Roy. Belgique 35 (1965)

29 - B. DAWSON. Acta Crystall. (1953) p.113

30 - BARRACLOUGH, LEWIS, NYLHOM. Jour. Chem. Soc. (1959) p.3552

31 - H. BRAKKEN, Zeit. Krist. 78 (1931) 484 ,WOOSTER, NORA, idem 80 (1931) p.504

G. ANDERSSON, A. MAGNELI, Act. Chem. Scand. (1950) p.793-797

31bis - L. KHILBORG Ark für Kemi B 21 n°34 (1963)

32 - B.O. LOOPSTRA, P. BOLDRINI, Acta Cryst. 21 (1966) p.158

33 - F.A. COTTON, R.M. WING. Inorg. Chem. Vol.4 n°6 (1965)

34 - GRIFFITH, WICKINS. J. Chem. Soc. (1966) p.1087, idem (A) (1963) p.5345

35 - H. T. EVANS, J. Am. Chem. Soc. t.70 (1958) p.1291

36 - N.F. YANNONI. Ph. D. Dissertation, Boston University (1961)

37 - A. PERLOFF. Ph.D. Dissertation, Georgetown University (1966)

38 - J. W. LINNET. J. Chem. Soc. (1961) p.3796-3803

39 - D. DEXTER J. Amer. Chem. Soc. t.90 (1968) p.13

40 - NAKAMOTO. Infra Red of inorganic and coordination compounds, J. Wiley, N.Y. (1969) 2e edition

41 - Th. DUPUIS. C.R. Acad. Sci. 228 (1949) p.841

42 - J.A. RASHKIN, F.D. PIERRON, D.L. PARKER, J. of Phys. Chem. 71 n°5 (1967)

43 - A.D. WADSLEY - Non stoichiometric compounds Academic Press Londres (1964)

44 - L.A. BURSILL. Proc. Roy. Soc. A 311 (1969) p.267-290

45 - A. MAGNELI. Acta Chem. Scand. 2 (1948) p.861; L. KHILBORG, Ark. für Kemi B 21 n°35 (1963) p.365

46 - NILSEN, EGGERSTEN. Anal. Chem., 30 (1958) p.1387

47 - BRUNAUER, EMMET, TELLER. J.A.C.S. 60 (1938) 309

48 - E.H. LOESER, WH. HARKINS, S.B. TWISS, J. Phys. Chem. 57 (1953) 591

49 - CORRIN. J.A.C.S. 75 (1953) 4623

50 - SING. Chem. and Ind. (1964) p.321

51 - P.H. EMMET, R.J. KOKES. J.A.C.S. 80 (1958) 2082

52 - R.J. KOKES. Idem 82 (1960) 3018

53 - F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, B. IMELIK. Bull. Soc. Chim. (1964) p.635

54 - F. TRIFIRO, I. PASQUON. La Chemica e l'Industria Vol.53 n°6 Giugno 1971

55 - J.M. PEACOCK et coll. J. catalysis 15 (1969), 379

56 - L. BURLAMACCHI, G. MARTINI, E. FERRONI. Chem. Physics Letters Vol.9 n°5 (1971)

57 - L. BURLAMACCHI, G. MARTINI, E. FERRONI, Faraday Transaction I Vol. 68 (1972)

58 - R. GALIASSO, P. MENGUY. Bull. Soc. Chem. n°4 (1972) p.1331

59 - M. DUFAUX, M. CHE, C. NACCACHE. J. Chim. Phys. 67 (3) (1970) p.527

60 - R.E. RANG, S.J. TEICHNER. Bull. Soc. Chim. n°5 (1967) p.1717

61 - M. Th. VAINCHTOCK, P. VERGNON, F. JUILLET, S.J. TEICHNER. Bull. Soc. Chim. n° 8 et 9 (1970) p.2806 à 2824

62 - C. HOANG-VAN. S.J. TEICHNER. J. of Catalysis 16 (1970) p.69-74

63 - F. TRIFIRO, I. PASQUON. J. of Catalysis Vol.12 n°4 (1968)

64 - C.N. HINSHELWOOD. Kinetics of Chemical Change, London Oxford University Press (1940)

65 - E.K. RIDEAL. Surface Chemistry Cambridge, Cambridge University Press (1930)

66 - M. DUFAUX, M. CHE, Cl. NACCACHE. C.R. Acad. Sci C t.268 (1969) p.2255

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION 1

1 - Généralités 1

2 - Propriétés à l'état solide des acides Oα, IIα et IVα .. 3

CHAPITRE I - Préparation et étude des acides cristallisés Oα, IIα et IVα 6

I-1. Préparation et dosage 6

I.1.1. Préparation du Oα 6

I.1.2. Dosage de l'acide Oα 7

I.1.3. Préparation du IIα et IVα 8

I.1.4. Dosage des acides IIα et IVα 9

I-2. Présence de molybdène pentavalent; localisation des électrons dans l'anion 11

I-3. Etude thermique des acides Oα, IIα et IVα 14

I.3.1. Méthode expérimentale 14

I.3.2. Résultats expérimentaux 15

I.3.3. Discussion des résultats 15

I-4. Etude Infra-rouge 17

I.4.1. Introduction 17

I.4.2. Technique expérimentale 19

I.4.3. Résultats expérimentaux 20

I.4.4. Interprétation des résultats expérimentaux 20

I.4.4.a. Liaisons M-O^4 21

I.4.4.b. Liaisons M-O^1 22

I.4.4.c. Liaisons M-O^2 24

I.4.4.4. d. Liaisons M-O^3 26

I.4.4.4.e. Fréquences de vibration du tétraèdre XO_4 27

I.4.4.4.f. Vibration "caractéristique" de l'anion . 28

I.4.4.4.g. Fréquences inférieures à 400 cm^{-1} 28

I.4.4.4.h. Utilisation de l'attribution des bandes I.R. de Oα pour l'étude des acides IIα et IVα et de leur évolution thermique .. 29

CHAPITRE II - Etude des produits de la décomposition thermique des acides Oα, IIα et IVα 31

II-1. Décomposition thermique en atmosphère inerte 31

II.1.1. Etude des phases obtenues à 730°C..... 31

II.1.2. Etude de l'évolution des produits de décomposition thermique du Oα 34

II.I.3. Etude de l'évolution des phases obtenues par décomposition thermique du IIα et du IVα 37

II.1.3.a. Résultats expérimentaux 37

II.1.3.b. Interprétation des résultats 40

II-2. Décomposition thermique sous vide 41

II.2.1. Conditions expérimentales 41

II.2.2. Résultats expérimentaux 41

II-3. Rôle de la silice 42

CHAPITRE III - Mesures de la surface spécifique des produits de décomposition thermique des acides Oα, IIα et IVα 45

III-1. Méthode expérimentale 45

III.1.1. Principe de la mesure 45

III.1.2. Principe du calcul de la surface spécifique. 46

III.1.3. Choix du domaine des pressions relatives utilisées 47

III.1.4. Choix de l'adsorbat 48

III.1.5. Choix de l'aire occupée par la molécule d'argon à l'état adsorbé 49

III-2. Résultats expérimentaux 49

III.2.1. Influence de la vitesse de chauffage sur la valeur de la surface spécifique 49

III.2.2. Influence de la température de l'isotherme de traitement sur la valeur de la surface spécifique 50

III.2.3. Surface spécifique des acides décomposés sous débit d'argon puis dégazés sous vide de 10^{-5} Torr 51

III-3. Discussion des résultats 51

CHAPITRE IV - Réactivité des oxydes obtenus par décomposition des acides Oα, IIα et IVα dans la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone 54

IV-1. Dispositif expérimental 57

IV.I.I. Circuit réactionnel et mesure des pressions .. 57

IV.1.2. Système d'introduction des gaz 58

IV.1.3. Groupe de pompage 59

IV.1.4. Masses de contact utilisées 59

IV-2. Techniques de l'étude cinétique de la réaction 59

IV-3. Cinétique de la réaction effectuée à partir du mélange stoechiométrique $CO + \frac{1}{2} O_2$ 60

IV.3.1. Résultats expérimentaux et évaluation du taux de réaction α 61

IV.3.2. Discussion des résultats 63

IV-4. Autoinhibition de la réaction $CO + \frac{1}{2} O_2$ à 400°C ... 63

IV-5. Activation des masses catalytiques par un traitement préalable sous oxygène ou sous oxyde de carbone ... 65

IV.5.1. Activation sous oxyde de carbone 65

IV.5.2. Activation sous oxygène 67

IV-6. Détermination des ordres partiels par rapport à l'oxygène et à l'oxyde de carbone 68

IV.6.1. Réactions avec excès d'oxyde de carbone 69

IV.6.2. Réactions avec excès d'oxygène 70

IV-7. Discussion générale des résultats expérimentaux ... 71

IV-8. Détermination des ordres initiaux 72

IV.8.1. Mélange stoechiométrique $CO + \frac{1}{2} O_2$ 73

IV.8.2. Mélange à excès d'oxygène $CO + 2,3O_2$ 74

IV.8.3. Mélange à excès d'oxyde de carbone $4\ CO + O_2$. 75

IV-9. Mécanisme réactionnel et Conclusion 76

CONCLUSION et PERSPECTIVES 80

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur RABETTE

Prénoms : Paul

né le 4 Décembre 1939 à Tours Dépt : Indre et Loire

1ère THESE : " Contribution à l'étude des acides silicomolybdiques cristallisés et de leurs produits de décomposition thermique. Réactivité des oxydes de molybdène obtenus dans l'oxydation de l'oxyde de carbone.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT : M. AMIEL

EXAMINATEURS : M. SOUCHAY

M. IMELIK

Mme. DELAFOSSE

Vu et Approuvé

PARIS, le 20 MARS 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI

ACADÉMIE DE PARIS
UNIVERSITÉ PARIS VI